Chapitre 1 : l'Atome

A) Histoire de l'Atome

1) Préhistoire.

* La première hypothèse de la structure de la matière fut énoncée par Thalès vers 600 Avant J-C. La matière est une combinaison de quatre éléments : eau, feu, air et terre.

* L'origine de la théorie atomique remonte à l'Antiquité, lorsque Leucippe et Démocrite introduisent le principe de discontinuité de la matière et le concept d'atome (Atomos en Grecque) au Ve Siècle av. J-C. C'était vers 450 avant J-C.
Explication : Plage vue d'une falaise, c'est tout compact mais au fur et à mesure que l'on s'approche on distingue les grains de sable.

* Aristote (384-322 Avant J-C) a repris les idée de Thalès, la matière était continue, c'est à dire qu'elle occupait totalement tout l'espace. Il admettait l'existence de quatre substances: l'**air**, l'**eau**, le **feu** et la **terre**. Selon Aristote, tout était un mélange de celles-ci.
Explication : Morceau de bois brûlé (feu) donne une fumé (air) de la vapeur d'eau (eau) et du cendre (terre)

2) Histoire Moderne

* Lavoisier *(1743-1794)* avait démontré que, quoi que l'on fasse avec la matière, elle existera toujours ou sous la même forme ou sous une autre forme (lois de conservation de la matière). Les atomes font juste changer de formes ou de nature.

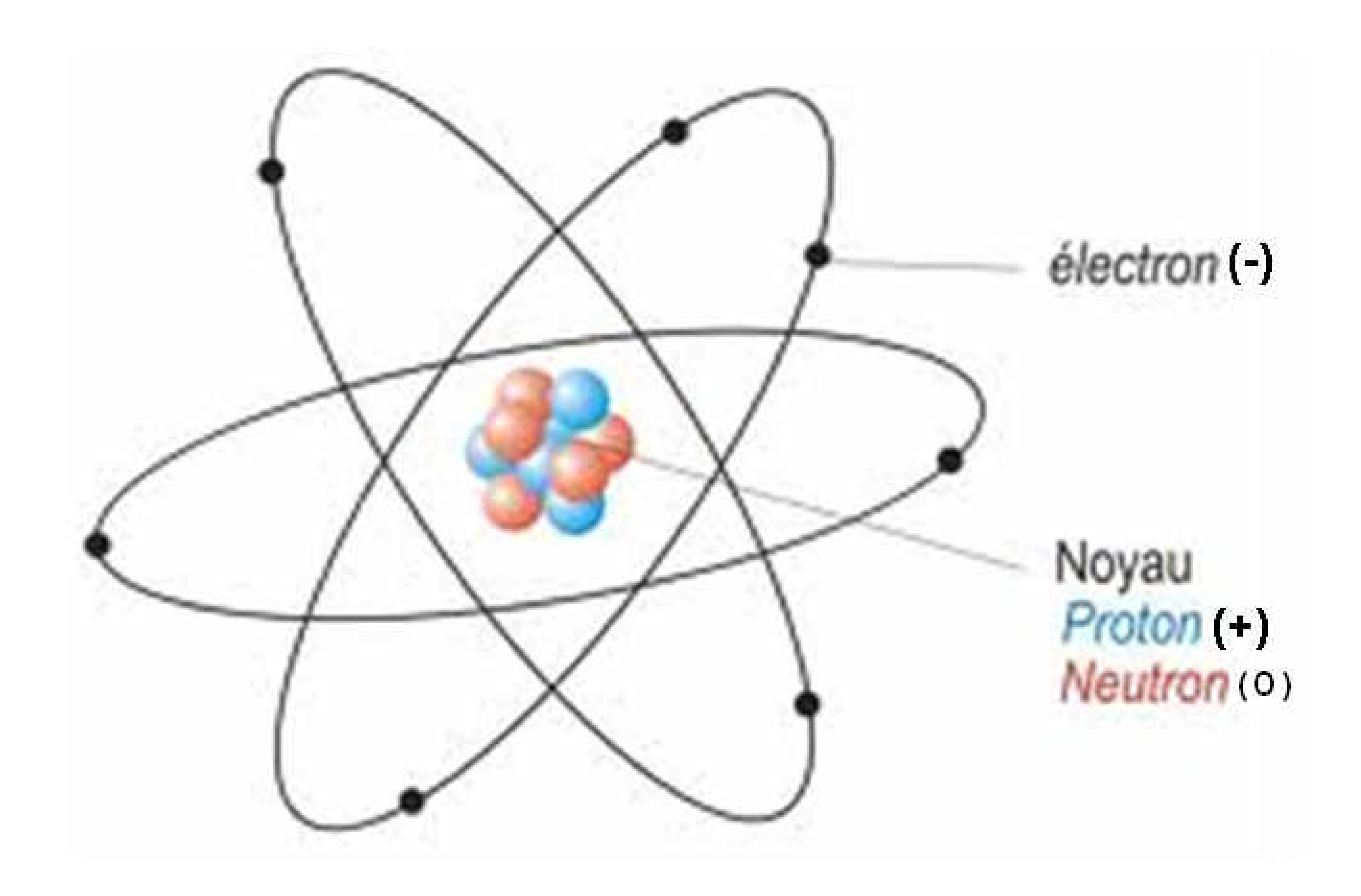
* John Dalton (*1766-1844)* a découvert la première théorie atomique moderne. La matière se compose de types de particules distinctes séparées par des interstices et les atomes sont indivisibles.

* En 1910 Rutherford (1871-1937) bombarde différents échantillons de matière (cuivre, or, argent) avec des particules. il déduit de son expérience :

- La charge positive doit occuper un tout petit volume qu'il appelle "noyau ".
- La majorité de la masse de l'atome est concentrée dans un noyau minuscule.
- Les dimensions du noyau sont l00 000 fois moins que les dimensions de l'atome.
- La charge totale est un multiple entier de la charge de l’électron.

Rutherford pensa alors au modèle planétaire pour décrire un atome. Il est ainsi le premier à décrire l'atome comme un noyau dense autour duquel gravitent des électrons.

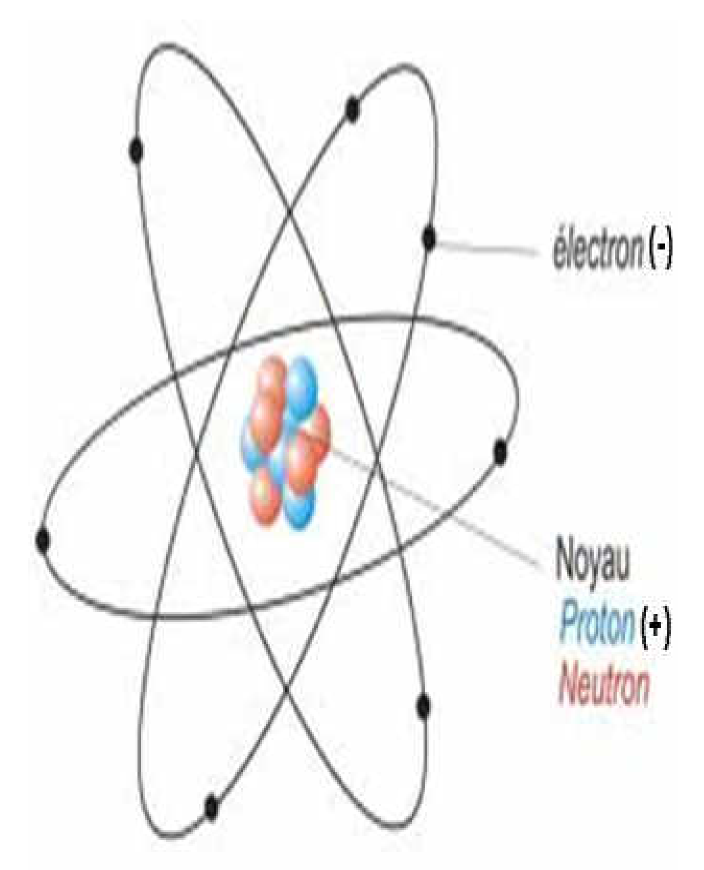
Rutherford pensa alors au modèle planétaire pour décrire un atome. Il est ainsi le premier à décrire l'atome comme un noyau dense autour duquel gravitent des électrons.



B) Constituants de l'Atome.

L'atome est constitué d'un noyau où est placée presque la totalité de sa masse. Il occupe le centre. Autour du noyau, de petites particules gravitent dont leur masse est à peu près 2000 fois plus faible que celle du noyau et ce pour l'atome le plus léger.

1) Noyau.



Le noyau se compose de particules appelées **NUCLEONS** et sont de deux types :

a) Particules chargées positivement, appelées **protons**, la masse m_p et la charge q_p d'un proton sont :

$m_p = 1{,}672614 \ 10^{-27}$ kg , $q_p = +1{,}66 \ 10^{-19}$ C

b) Particules neutres (ne sont pas électriquement chargés), les **neutrons**, la masse d'un neutron m_n est :

$m_n = 1{,}674920 \ 10^{-27}$ kg

A chaque élément chimique, on a associé un symbole. Il s'écrit toujours avec une majuscule: $^{A}_{Z}X$

Z est appelé ***numéro atomique ou nombre de charge,*** il désigne le nombre de protons (c'est aussi le nombre d'électrons pour un atome neutre). Pour un élément quelconque, la charge du noyau (protons) est +Ze. De même la charge des électrons sera -Ze.

A est appelé ***nombre de masse***, il désigne le nombre de nucléons (protons + neutons).

Si N représente le nombre de neutrons, on aura la relation : **A = Z + N**

Exemples

$^{16}_{8}O$ 8 protons, 8 électrons et 16-8=8 neutrons

$^{23}_{11}Na^{+}$ 11 protons, 11-1=10 électrons et 23-11=12 neutrons

$^{80}_{35}Br^{-}$ 35 protons, 35+1=36 électrons et 80-35=45 neutrons

Définition de l'u.m.a

Masse molaire du Carbone = 12 g/mol alors la masse d'un atome est $\frac{12}{N}$

$$1\boldsymbol{uma} = \frac{\boldsymbol{m}(^{12}\boldsymbol{C})}{12} = \frac{1}{12}\left(\frac{12}{\boldsymbol{N}}\right) = \frac{1}{\boldsymbol{N}} = \frac{1}{6{,}022\ \ 10^{23}}\ \text{g}$$

$$= \frac{10^{-3}}{N} = \frac{10^{-3}}{6{,}022\ \ 10^{23}}\ \text{kg}$$

$$1uma = 1{,}6606\ 10^{-24} g = 1{,}6606\ 10^{-27} kg$$

$$1uma = 1{,}6606\ 10^{-27} kg$$

Grandeurs en uma.

$1uma = 1.66\ 10^{-27} kg$

$m_p = 1,6726.10^{-27} Kg = 1,00759\ uma$

$m_n = 1,6749.10^{-27} Kg = 1,00896\ uma$

$m_e = 9,11.10^{-31} kg = 5,49.10^{-4}\ uma$

On divise par $1,66\ 10^{-27}$ pour convertir le kg en u.m.a

L'énergie pour 1uma est

$E = 1uma.C^2 = 931,5\ Mev$

2 Electron.

Autour du noyau gravitent les électrons dans un mouvement perpétuel dont la nature a fait l'objet de plusieurs théories. La charge d'un électron notée "e" et sa masse m_e sont :

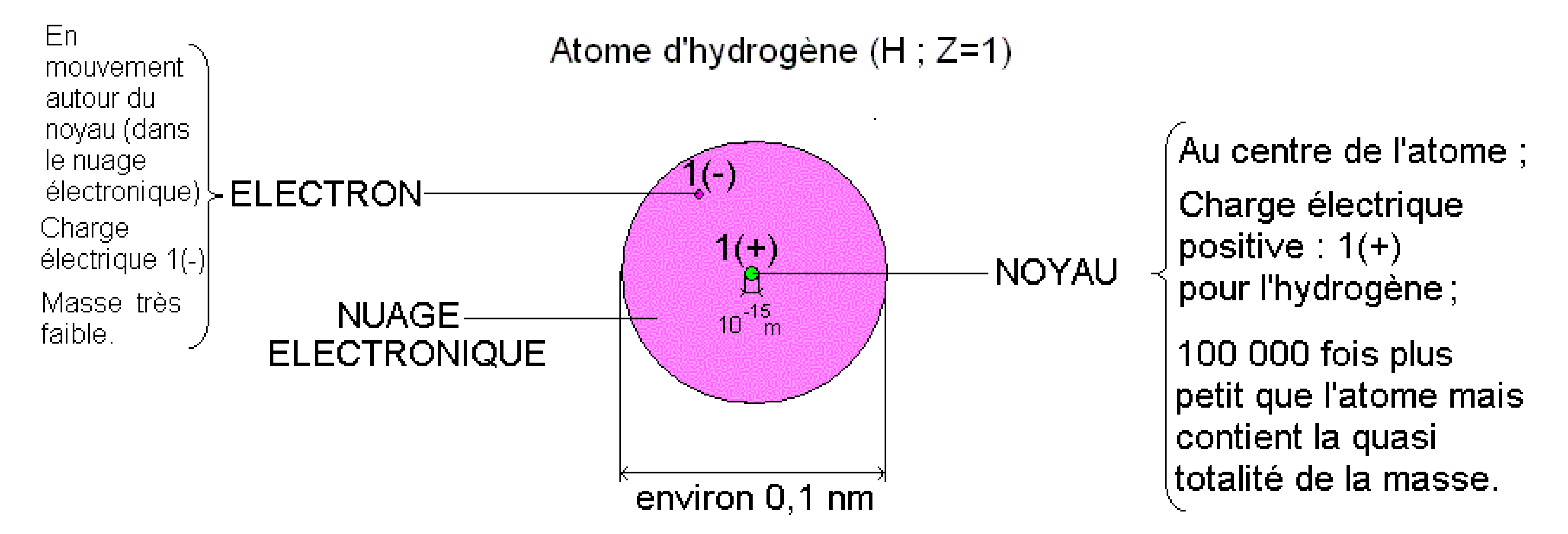
$$e = -1,6\ 10^{-19} C \quad \text{(Coulomb)}$$

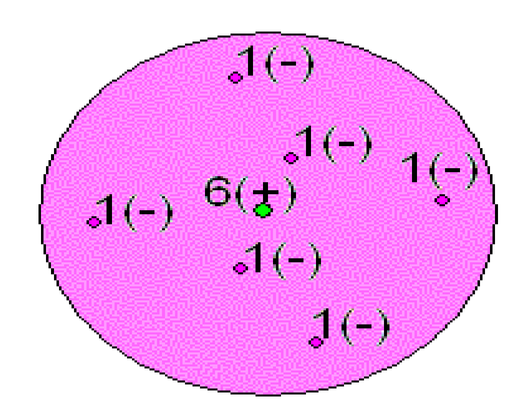
$$m_e = 9\ 10^{-31} kg$$

Comme on peut le constater, étant donné que l'atome isolé est électriquement neutre, et $q_p = -e$ l'atome dispose alors d'autant de protons que d'électrons

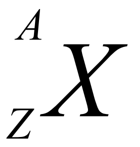
$$n_p = n_e$$

Web Faculte


Atome d'hydrogène (H ; Z=1)
En mouvement autour du noyau (dans le nuage électronique)
Charge électrique 1(-)
Masse très faible.
ELECTRON
1(-)
1(+)
NUAGE ELECTRONIQUE
10^{-15} m
NOYAU
environ 0,1 nm
Au centre de l'atome ;
Charge électrique positive : 1(+) pour l'hydrogène ;
100 000 fois plus petit que l'atome mais contient la quasi totalité de la masse.


Atome de carbone (C; Z=6)
1(-)
1(-)
1(-)
6(+)
1(-)
1(-)
1(-)

- **C) Isotopes.**



Un atome est symbolisé par : $^{A}_{Z}X$

- ***X*** est un identificateur alphabétique : C (carbone), H(hydrogène), W (tungstène), Au(Or) etc…,
- ***Z*** est le numéro atomique. Le numéro atomique est le nombre de protons ou d'électrons de l'atome neutre.
- ***A*** est le nombre de masse, $A = n_p + n_n$
- Deux isotopes sont deux éléments (atomes) qui possèdent le même numéro atomique Z, donc mêmes nombres d'électrons et mêmes nombres de protons. Ils ne diffèrent alors que par le nombre de neutrons et par la suite par le nombre de masse ***A***. Dans la nature, un élément peut exister sous plusieurs isotopes, ainsi
- H existe sous forme de $^{1}_{1}H$ $^{2}_{1}H$ $^{3}_{1}H$
- C existe sous forme de $^{12}_{6}C$ $^{13}_{6}C$ $^{14}_{6}C$

Dans la littérature on donne une masse moyenne de l'atome, ainsi :

${}_{17}Cl$ existe sous forme de ${}^{35}_{17}Cl$ et ${}^{37}_{17}Cl$

les masses atomiques sont respectivement: *34,9689* ; *36,9659 g/mol* et la masse moyenne qu'on trouve dans le tableau périodique est de *35,468 g/mol*,

les abondances naturelles des isotopes ${}^{35}Cl$ et ${}^{37}Cl$ dans le chlore naturel sont notées $X(\%)$ et $Y(\%)$.

$100M(Cl)=X.M({}^{35}Cl)+YM({}^{37}Cl)$ avec $X+Y=100$

$100.35,468=X.34,9689+Y.36,9659$ avec $X+Y=100$

On obtient $X= 75\%$ et $Y= 25\%$

Donc dans la nature, Cl est constitué de 75 % de ${}^{35}Cl$ et 25 % de ${}^{37}Cl$.

Exercice : La masse molaire atomique du $^{12}_{6}C$ est de 12,000 g, celle du

$^{13}_{6}C$ est de 13,0034g et celle du carbone naturel est de 12,0107g,

* calculer le pourcentage des deux isotopes du carbone

X est le % de ^{12}C et Y est le % de ^{13}C, X + Y = 100

Soit : $100 * MC_{naturel} = X*M\,^{12}C + Y*M\,^{13}C$

$$\begin{cases} 100*12{,}0107 = X*12{,}000 + Y*13{,}0034 \\ X + Y = 100 \end{cases}$$

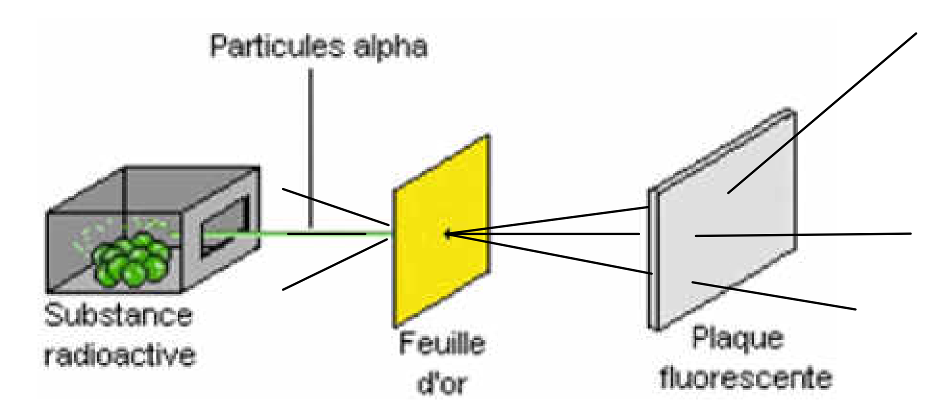
X = 98,94 %, Y= 1,06 %

Chap 2 Structure de l'Atome

Théorie de Bohr

A) Rappel sur le Modèle de Rutherford

Expérience : Rutherford utilisa les particules alpha chargée +, très petites et très rapides, pour bombarder une feuille d'or très mince.



Constatation : Des particules déviées, d'autres continuent tout droit et d'autre sont réfléchies

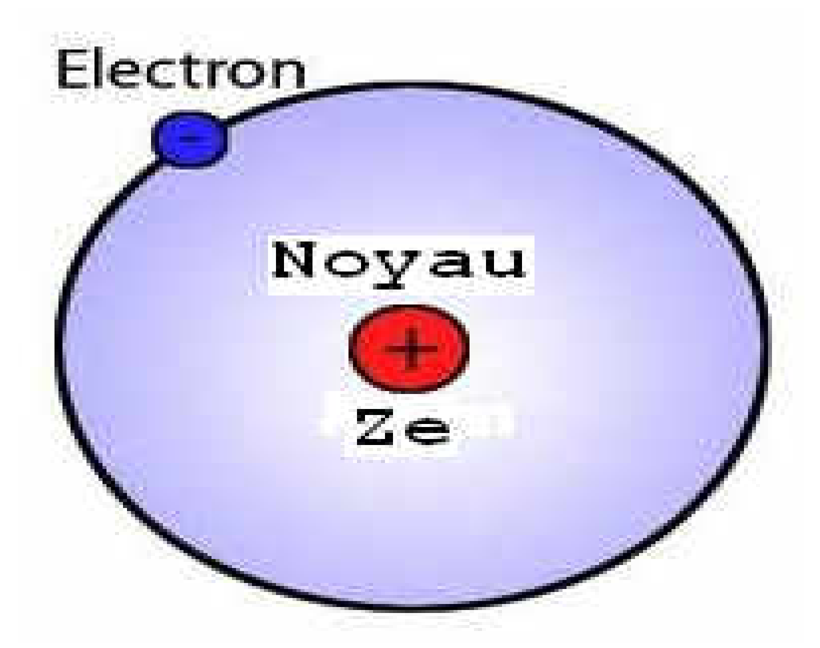
Explication : Des particules déviées par répulsion électrostatique du noyau, celle qui continuent tout droit ne trouvent aucun obstacle et celle qui sont réfléchies sont entrées en collision avec le noyau.

Conclusion ***: L'atome est constitué d'un noyau lourd et des électrons qui tournent autour, sur des cercles concentriques et l'ensemble beigne dan le VIDE.***

2) Modèle de Bohr (*hydrogénoïdes*)

Un hydrogénoïde est une espèce (atome ou ion) qui possède un noyau de charge Ze et un **seul** électron. Exemple $_1H$, $_2He^+$, $_3Li^{2+}$, $_4Be^{3+}$ ……….etc

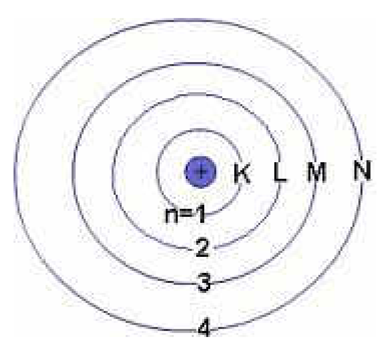
Ce modèle concerne alors uniquement les hydrogénoides (système à 1 é)



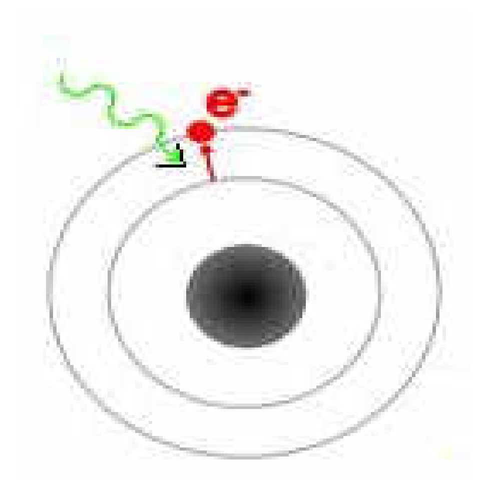
En 1912, Niels Bohr vint rejoindre l'équipe d'Ernest Rutherford à Manchester et développa le modèle qui porte son nom. Sa théorie est basée sur trois postulats :

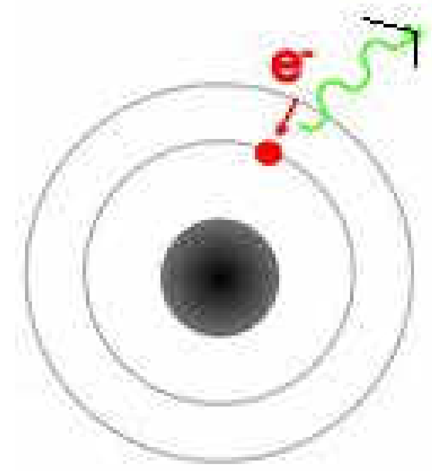
Postulats de Bohr

i)Il existe des orbites stables – nommées orbites stationnaires – pour lesquelles l'énergie de l'électron est bien déterminée et stable.



ii) L'électron ne perd ou n'absorbe de l'énergie que lors du passage d'une orbite stationnaire à une autre.





L'électron reçoit de l'énergie pour passer d'une orbite à une autre orbite supérieure

L'électron libère de l'énergie pour passer d'une orbite à une autre orbite inférieure

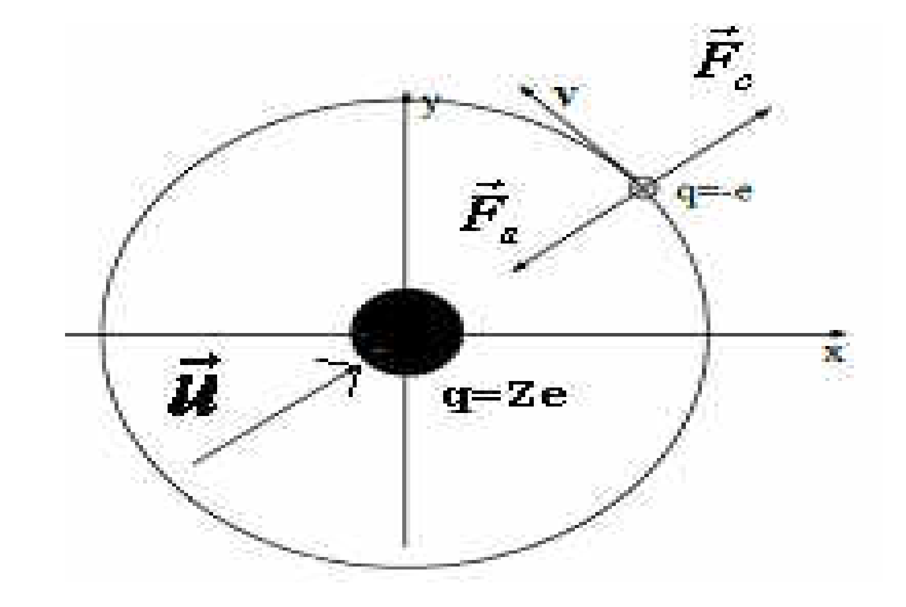
Modèle atomique classique

Modèle atomique classique : Un électron sur une orbite autour d'un noyau fixe de charge Ze

Projection des forces sur $\vec{u}$

Force centrifuge

$$\vec{F}_c = m_e \frac{v^2}{r} \vec{u}$$



Force d'attraction

$$\vec{F}_a = - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon r^2} \vec{u}$$

ε_0 pemittivité du vide 8,85.10⁻¹² J⁻¹.C².m⁻¹ (F.m⁻¹)

A l'équilibre $\left|\vec{Fa}\right| = \left|\vec{Fc}\right| \Rightarrow m_e \frac{v^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \Longrightarrow v^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r m_e}$

E = f(r) , si r varie de façon continue, toutes les énergies sont possibles
observation d'un spectre continu !

Nécessité d'un nouveau modèle : **postulat quantique de Bohr**

Cela ne correspond pas aux observations

* Comportement Quantique de l'électron

Le moment cinétique J *pour l'électron de masse* m_e *en mouvement circulaire* selon *la mécanique classique*:

$$J = m_e vr$$

avec mv = p, p est la quantité de mouvement

v *er* r *sont respectivement la vitesse de déplacement de l'électron et le rayon de la trajectoire circulaire.*

J ne peut prendre selon *la mécanique quantique*, que des valeurs entières de la quantité $h/2\pi$:

$$J = m_e vr = n\frac{h}{2\pi}$$

h est la constante de Planck *h=6,62610-34 Js ; n=1, 2, …..*

ceci s'appelle la quantification du moment cinétique c-à-d J n'est pas continu on dit qu'il est *quantifié* ou *discret*.

Le moment cinétique est quantifié (3eme postulat de Bohr)

* Rayon de la Circonférence Emprunté par l'Electron

Nous avons démontré que : $v^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r m_e}$ et $m_e v r = n\frac{h}{2\pi}$

$$v^2 = n^2\left(\frac{h}{2\pi m_e r}\right)^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r m_e}$$

d'où le rayon du cercle sur lequel l'électron se déplace :

$$r = \left(\frac{h^2\varepsilon_0}{\pi m_e e^2}\right)\frac{n^2}{Z}$$

Avec $h=6{,}62610^{-34} Js$; $\varepsilon_0=9.10^{-12}$(SI); $m_e=9.10^{-31}$kg, $e=1{,}6.10^{-19}$C, $1Å=10^{-10}$m

$$a_0 = \frac{h^2\varepsilon_0}{\pi m_e e^2} = 0{,}529.10^{-10}\,m = 0.53\,\overset{0}{A} \Longrightarrow r = a_0\frac{n^2}{Z}$$

$$\boxed{r = 0{,}53\frac{n^2}{Z}}$$

le rayon du cercle exprimé en Å s'écrit en fonction de n, il est donc aussi quantifié

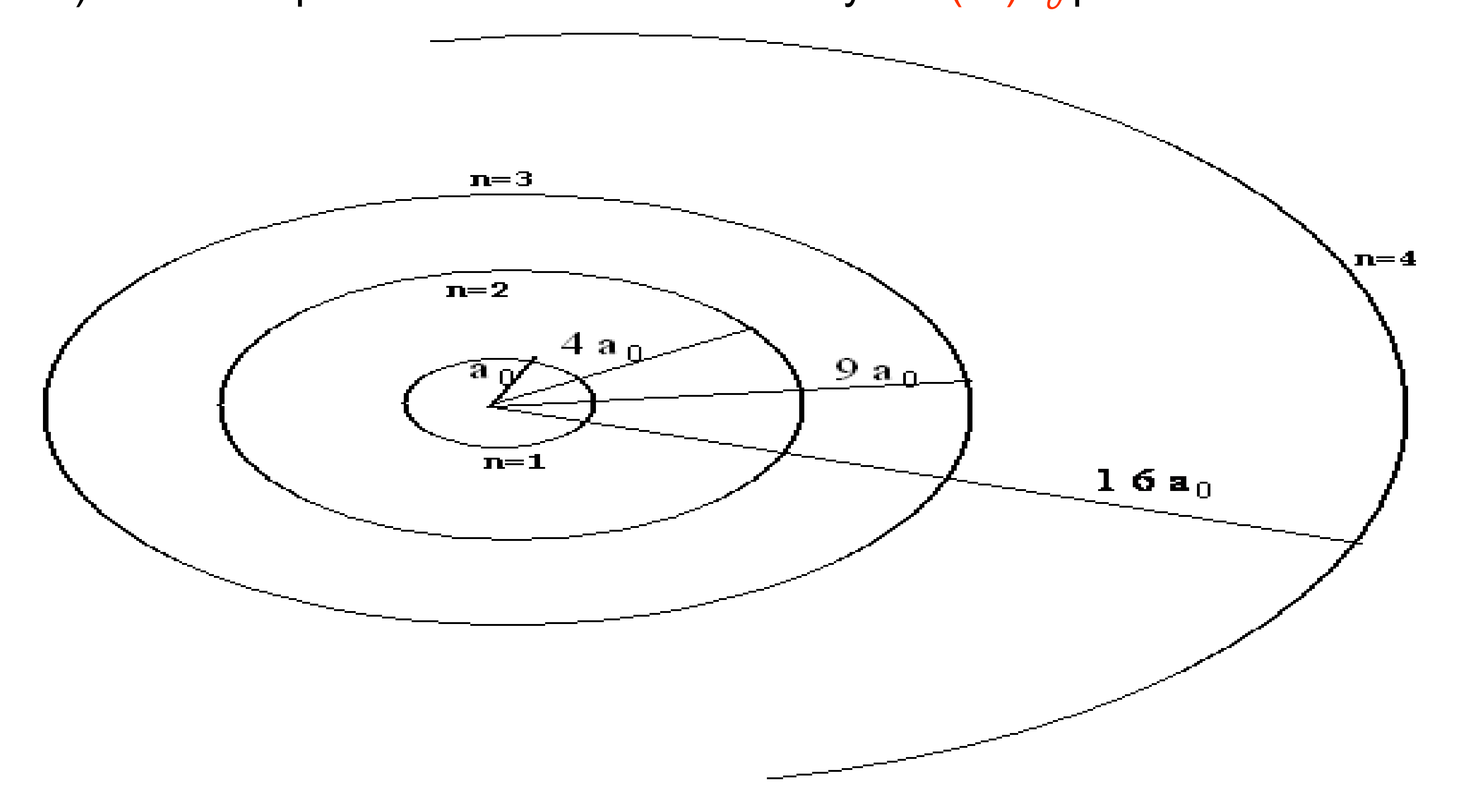
Nous sommes toujours dans le cas d'un hydrogénoïde, espèce avec un noyau de charge +Ze et un seul électron autour.

a_0 est le rayon de Bohr, c'est la valeur de r quand $n=1$ et $Z=1$ qui correspond à l'atome d'hydrogène.

Comme $$r = a_0 \frac{n^2}{Z}$$

Pour l'atome d'hydrogène H, Z=1, donc $r = a_0.n^2$ le rayon r ne peut prendre que des multiples entiers de a_0 puisque n est un entier

Le rayon r est quantifié et l'électron ne peut se déplacer que sur des cercles (orbites) concentriques bien déterminées de rayons $(n^2)a_0$ pour H.



* Energie de l'électron dans son orbite.

L'énergie de l'électron de l'hydrogénoïde sur son orbite est :

$$E_t = E_c + E_p$$

E_c = Energie cinétique.

E_p = Energie potentielle.

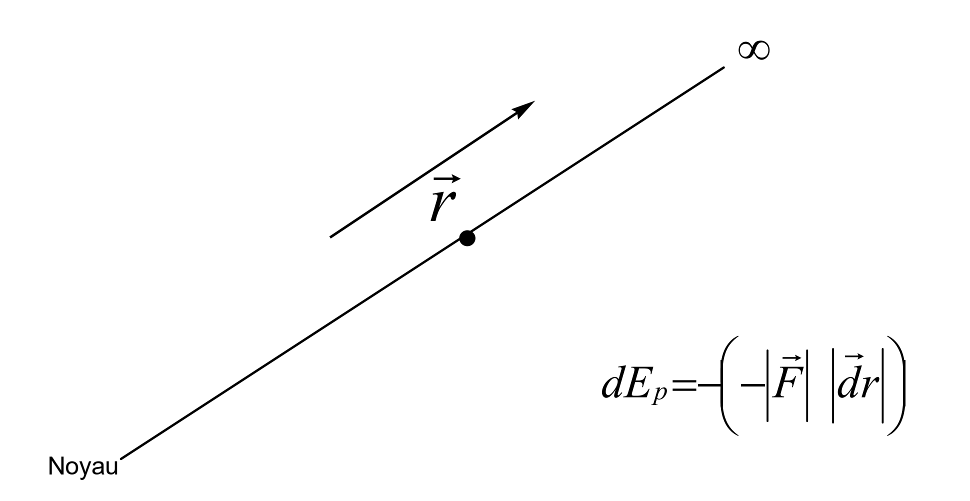
Energie cinétique. $$E_c = \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{1}{2} m_e \left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r m_e} \right)$$

$$E_c = \frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0 r}$$

Calcul de l'énergie potentielle Ep

c'est le travail que le noyau doit fournir pour ramener l'électron depuis l'infini jusqu'à la distance *r*

$$r = \left(\frac{h^2\varepsilon_0}{\pi m_e e^2}\right)\frac{n^2}{Z}$$



$$dE_p = -\left(-\left|\vec{F}\right|\left|\vec{dr}\right|\right)$$

$$E_p = -\int_{\infty}^{r} -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}dr = \left[-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]_{\infty}^{r} = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

$$E_t = E_c + E_p = \frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0 r} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0 r}$$

En remplaçant *r* par son expression dans E_t, on obtient

$$E_t = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\left(\frac{Z}{n}\right)^2$$

Pour H, Z=1 et n=1 état fondamental

$$E_H = -\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} = -13.6 eV$$

Donc pour un hydrogénoïde :

$$E_t = E_H\left(\frac{Z}{n}\right)^2 = -13.6\left(\frac{Z}{n}\right)^2$$

Donc pour un hydrogénoïde :

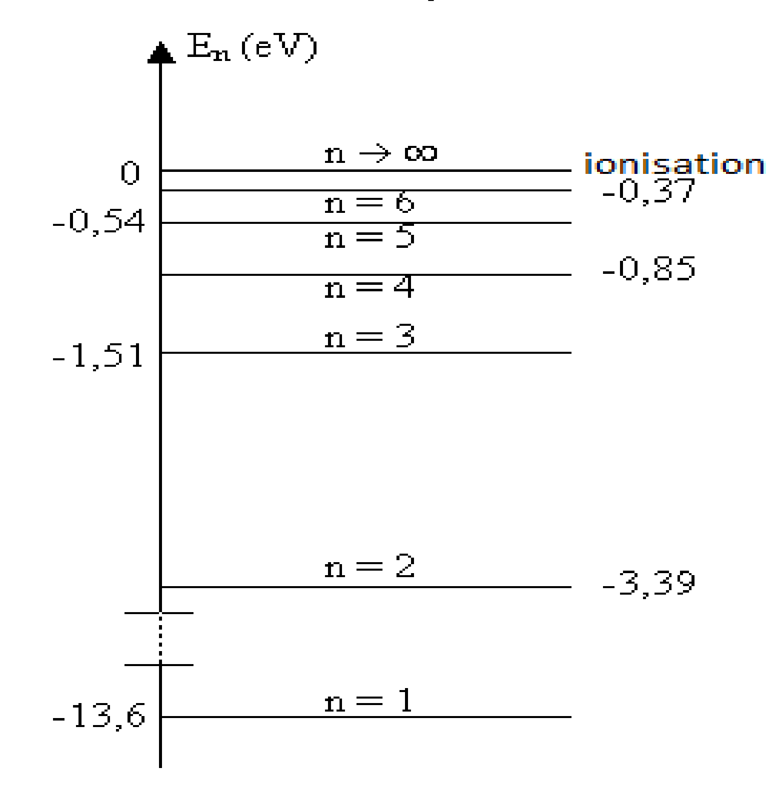
$$E_t = E_n = E_H \left(\frac{Z}{n}\right)^2 = -13{,}6\left(\frac{Z}{n}\right)^2$$

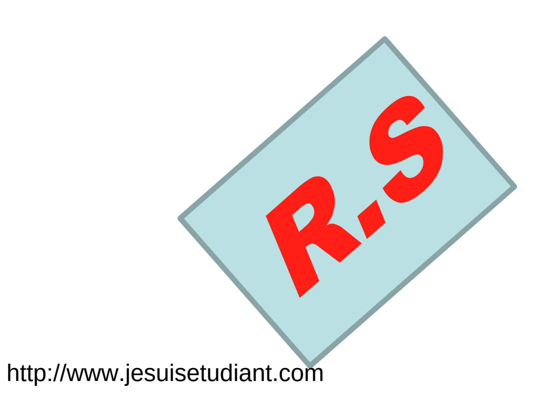
On constate que l'énergie est également quantifiée ou discrète,

Elle dépend de la valeur n çad de l'orbite où se place l'électron

Les valeurs des énergies E_n (E_1, E_2, E_3 ….) sont négatives

n=1 niveau fondamental
n>1 niveaux excités





* Spectre de l'atome d'hydrogène

Quand on donne de l'énergie à l'électron d'un atome d'Hydrogène, celui-ci l'absorbe et devient excité, il passe du niveau d'énergie n=1 à un niveau supérieur selon l'énergie fournie, c'est une absorption. Quand l'électron revient d'un niveau élevé à un niveau plus bas, il lâche ou émet de l'énergie c'est une émission.

hν

é

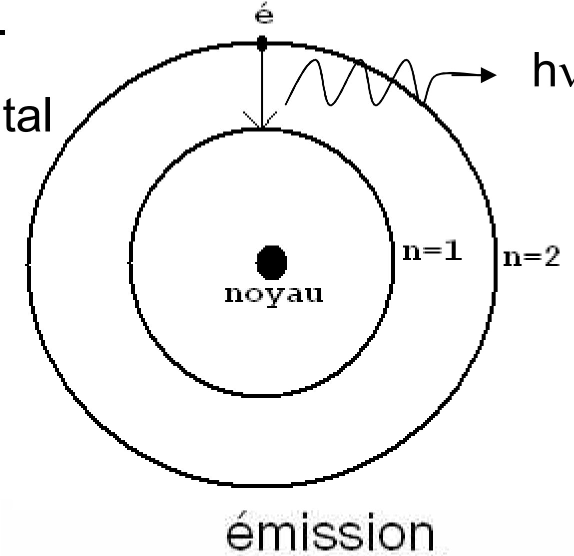
noyau

n=1

n=2

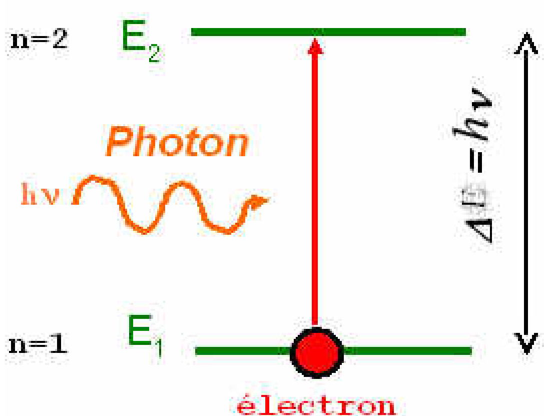
n=1 est le niveau fondamental

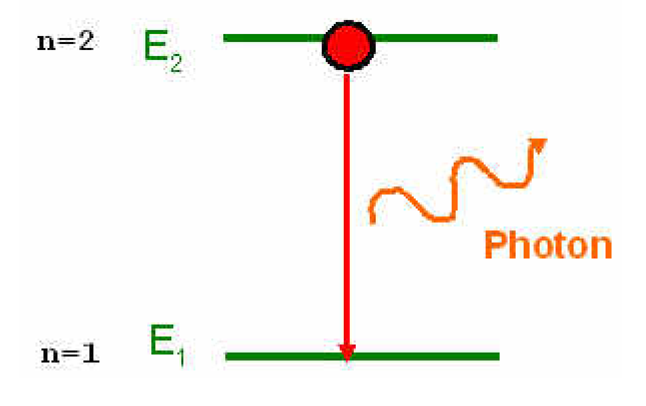
n=2 est le premier niveau excité



absorption

émission

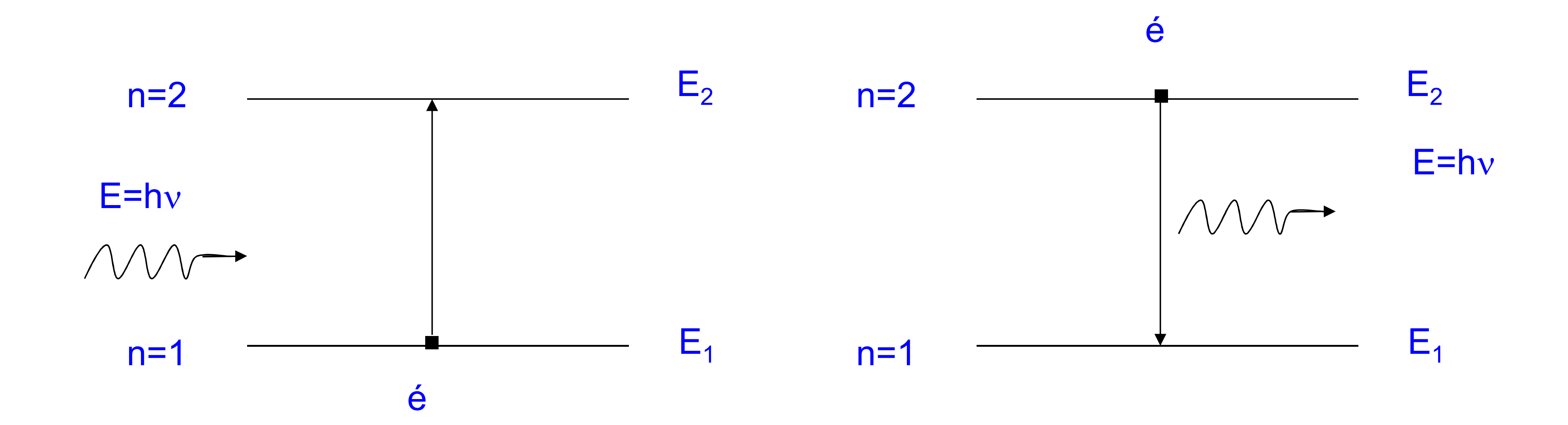




$\Delta E = E_f - E_i = E_2 - E_1$

$\Delta E = E_f - E_i = E_1 - E_2$

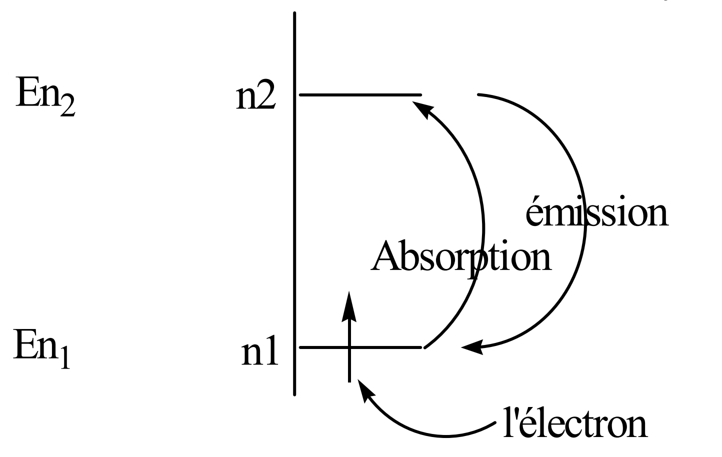
Animation des transitions



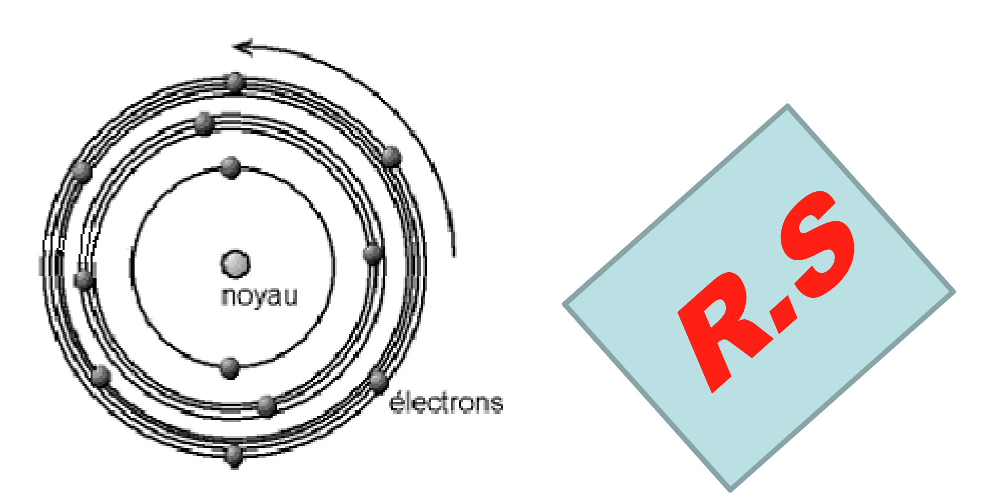
Absorption

Emission

E(état excité) > E(état de départ)



Le retour au niveau de départ (fondamental entre autres) s'accompagne d'une émission de rayonnement dont la fréquence obéit à la relation de Planck-Einstein :
Les valeurs des énergies En sont négatives
n=1 niveau fondamental
n>1 niveaux excités



$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

ΔE =énergie absorbée
h = constante de Planck.
ν et λ, fréquence et longueur d'onde de la radiation.

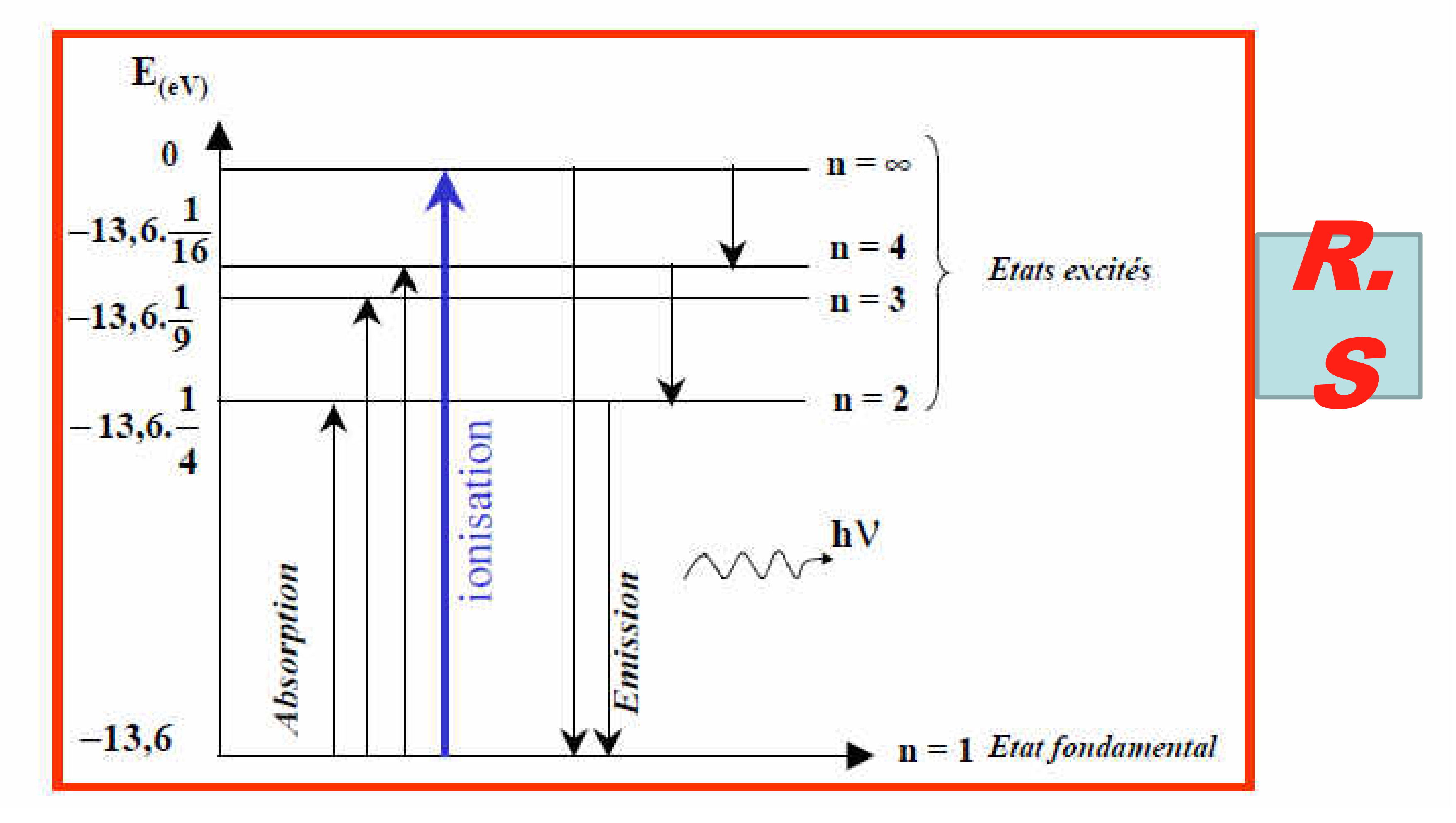
L'ensemble des radiations qui caractérise l'atome constitue ce que l'on appelle le **spectre lumineux** de l'atome.

Transitions entre niveaux électroniques.

D'après la seconde hypothèse de Bohr, le passage d'un e^- d'une orbite définie par n_i à une orbite définie par n_f . se fait par un échange d'un quantum d'énergie :

$$|\Delta E| = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

ν : fréquence de la radiation; λ : longueur d'onde; c : vitesse de la lumière : $c = 3.10^8$ m.s^{-1}; h : constante de Planck : $h = 6{,}626.10^{-34}$ J.s



R. S

- Spectre selon le modèle de Bohr

Pour une transition de n1 vers n2, $\Delta E = E_{n2} - E_{n1}$

$$\Delta E = \left[-\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\left(\frac{Z^2}{n_2^2}\right)\right] - \left[-\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\left(\frac{Z^2}{n_1^2}\right)\right]$$

$$E_t = E_n = E_H\left(\frac{Z}{n}\right)^2 = -13.6\left(\frac{Z}{n}\right)^2$$

R.S

n1----> n2

$$\Delta E = E_f - E_i = E_{n2} - E_{n1} = E_H\left(\frac{Z}{n_2}\right)^2 - E_H\left(\frac{Z}{n1}\right)^2$$

$$\Delta E = E_H Z^2\left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right) = -13{,}6.Z^2\left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2}\right)$$

$$\Delta E = +13{,}6.Z^2\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\frac{1}{\lambda} = +\frac{13{,}6}{hc}.Z^2\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \Rightarrow \boxed{\frac{1}{\lambda} = R_H Z^2\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)}$$

On retrouve la formule de Ritz

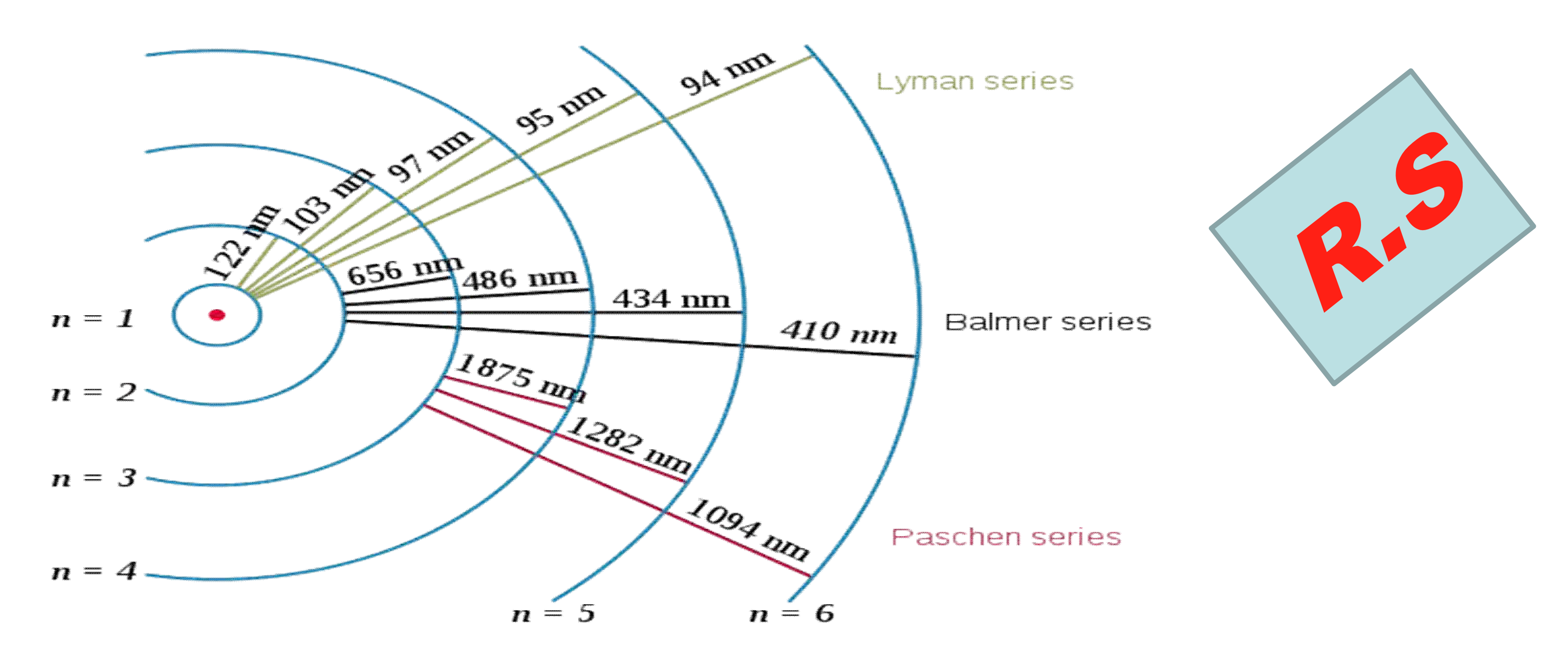
$1/\lambda$ est un terme positif

- *Spectre Expérimental*

LYMAN (UV), BALMER (visible), PASCHEN, BRACKETT et PFUND (IR) ont montré que les longueurs d'onde des raies émises vérifiaient une relation généralisée par RITZ et porte son nom : "relation de RITZ"   Pour H, Z=1

$$\frac{1}{\lambda}=R_H\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)$$

R_H = **10967776 m^{-1}** = constante de RYDBERG,



Représentation des série spectrales sur les orbites

n_1 et n_2 entiers positifs, n2 > n1 .

Quand $n_1 = 1$, on aura la série de raies appelée la Série de LYMAN ;

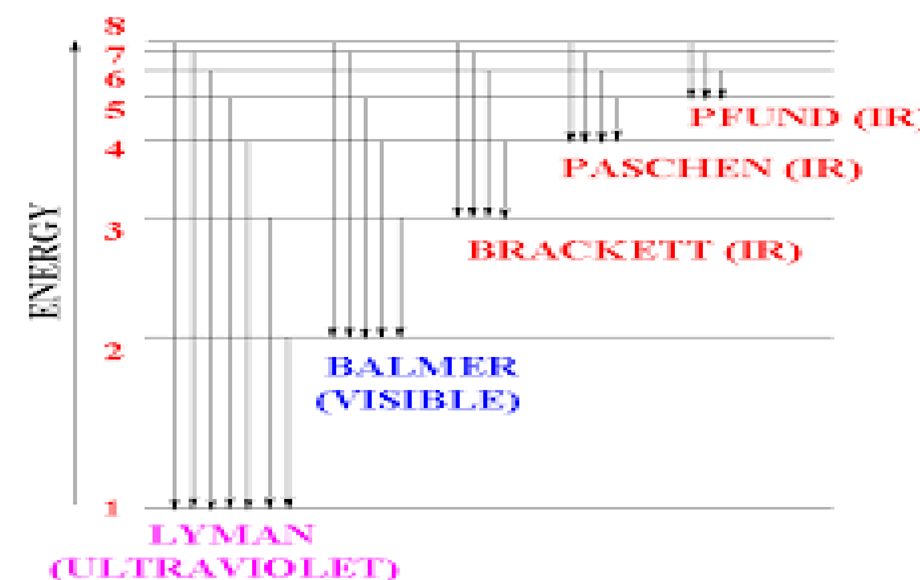
$n_1 = 2$ il s'agit de la Série de BALMER,

$n_1=3$ ....Pashen,

$n_1=4$..............................Brakett,

$n_1=5$..............................Pfund.

$$\frac{1}{\lambda}=R_H\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)$$



Représentation des série spectrales sur les niveaux énergétiques de l'é de l'atome d'hydrogène

Photons de haute énergie

Photons de basse énergie

Fréquence, ν (Hz)

10^{24} 10^{22} 10^{20} 10^{18} 10^{16} 10^{14} 10^{12} 10^{10} 10^{8} 10^{6} 10^{4} 10^{2} 10^{0}

Rayons gamma | Rayons X | UV | Infrarouge | Micro-ondes | Ondes radio (FM, AM) | Ondes radio longues

10^{-16} 10^{-14} 10^{-12} 10^{-10} 10^{-8} 10^{-6} 10^{-4} 10^{-2} 10^{0} 10^{2} 10^{4} 10^{6} 10^{8}

Longueur d'onde, λ (m)

Spectre Visible

Violet, Bleu | Rouge

400 450 500 550 600 650 700

Longueur d'onde, nm

R.S

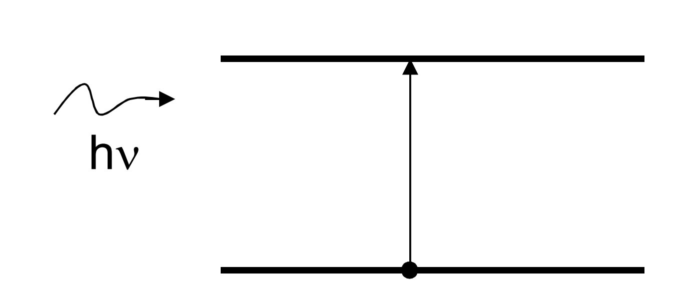
Spectre éléctromagnétique

Spectre d'émission de l'hydrogène

Spectre d'absorption de l'hydrogène

Application

Pour une transition d’un niveau d’énergie initial vers un autre
Exemple de n=1 vers n=3, on calcule l’ énergie



n=3 E_3

n=1 E_1

Absorption

E_H = -13.6 eV

$$\Delta E = E_f - E_i = E_3 - E_1 = \left(-13.6 \left(\frac{Z}{n_3}\right)^2\right) - \left(-13.6 \left(\frac{Z}{n_1}\right)^2\right) = -13.6 \left(\left(\frac{Z}{n_3}\right)^2 - \left(\frac{Z}{n_1}\right)^2\right) = -13.6\, Z^2 \left(\left(\frac{1}{n_3}\right)^2 - \left(\frac{1}{n_1}\right)^2\right) = -13.6\, Z^2 \left(\left(\frac{1}{3}\right)^2 - \left(\frac{1}{1}\right)^2\right) = -13.6\, Z^2 \left(\left(\frac{1}{9}\right) - 1\right) = -13.6\, Z^2 (-0.8889) = 12.0889\, Z^2 \text{ eV}$$

Pour H, Z=1, ΔE = 12.09 eV

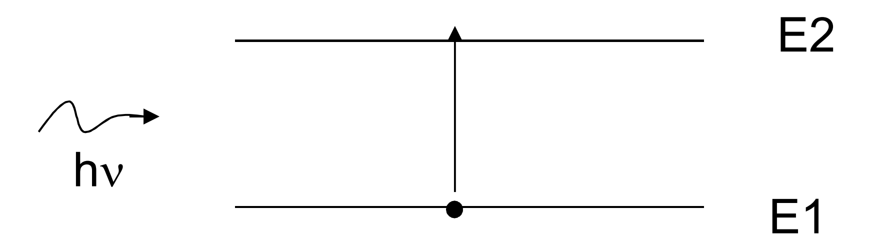
ΔE est positive car il s’agit d’une absorption

Pour une émission ΔE est négative

Chap 3 : Modèle quantique de l'atome.

- Mécanique Quantique
- Corps microscopiques
  - Électron
  - Boson ……

Mouvement Ondulatoire



hν = ΔE = E2 – E1

- Mécanique Classique
- Corps macroscopiques
  - Voiture
  - Objet visible

1) Dualité onde-corpuscule.

Lumière bleue incidente

Plaque collectrice

Plaque émettrice

Cellule vide

Les électrons arrachés se dirigent vers la plaque collectrice

Ampèremètre
Le courant électrique circule

Générateur de tension

Expérience de Lenard

2) Postulat de Louis de Broglie (1892 – 1987)

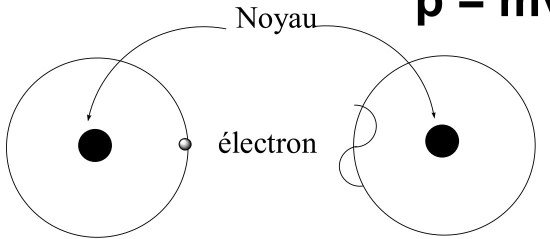
En s'appuyant sur les idées de Fresnel et de Maxwell (Théorie des ondes), Louis de Broglie associa en 1924, à toute particule en mouvement, une onde telle que :

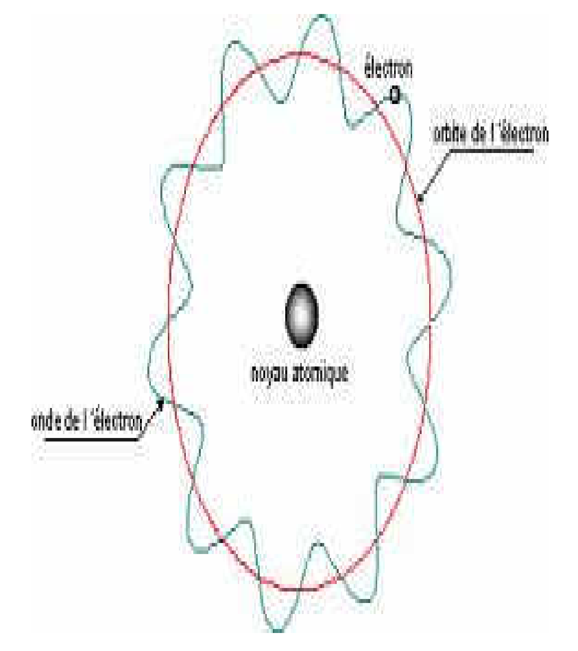
$$\lambda = \frac{h}{m\text{v}}$$

m = masse de la particule

v = vitesse de déplacement de la particule.

p = mv : quantité de mouvement





3) Principe d'incertitude de Heisenberg.

Il est impossible de connaître simultanément (en même temps) et avec précision la position (x) et la quantité de mouvement (p) d'une particule en mouvement. Tout ce que l'on peut savoir c'est :

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{h}{2\pi} \qquad \frac{h}{2\pi} = \hbar$$

Lorsque l'on cherche à améliorer la précision de la position, on dégrade la mesure de la vitesse, et inversement.

Application ?

Exercice

Calculer la longueur d'onde λ pour chaque cas :

a- Un électron de vitesse v = (100 ± 1).10^6 m/s

b- Une petite voiture de masse m= 1 tonne à vitesse v=(100±1) km/h =27,78 m/s

Pour l'é,

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6{,}626.10^{-34}}{9{,}109.10^{-31} * 100.10^{6}} = 7{,}2741.10^{-12}\,m$$

Pour la voiture,

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6{,}626.10^{-34}}{1000 * 27{,}78} = 2{,}3856.10^{-38}\,m$$

Pour qu'une onde soit détectable il faut que $\lambda \geq 10^{-14}$ m

Electron	Petite voiture
λ= 7,2741 . 10^{-12} m $\lambda \geq 10^{-14}$	λ= 2,3856 . 10^{-38} m $\lambda < 10^{-14}$

3)Conclusion

Le caractère ondulatoire est vérifié surtout pour les systèmes infiniment petits qui se déplacent à grande vitesse tel que l'électron. Le principe de De Broglie est applicable pour les particules microscopiques.

1e idée grecque

«Atomos»
Ve siècle av. J.-C.

Le modèle évolue avec les avancées expérimentales.

1803 — Modèle de Dalton

1901 — Modèle de Thompson

1911 — Modèle de Rutherford

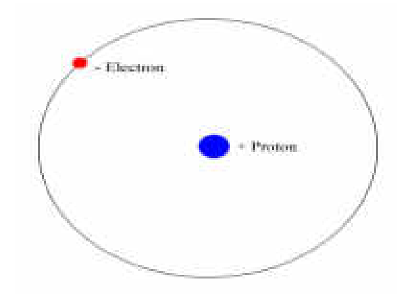
1913 — Modèle de Bohr

1925 — Modèle de Schrödinger

Découverte de l'électron

Mise en évidence du noyau

Théorie quantique



3) Equation de Schrödinger.

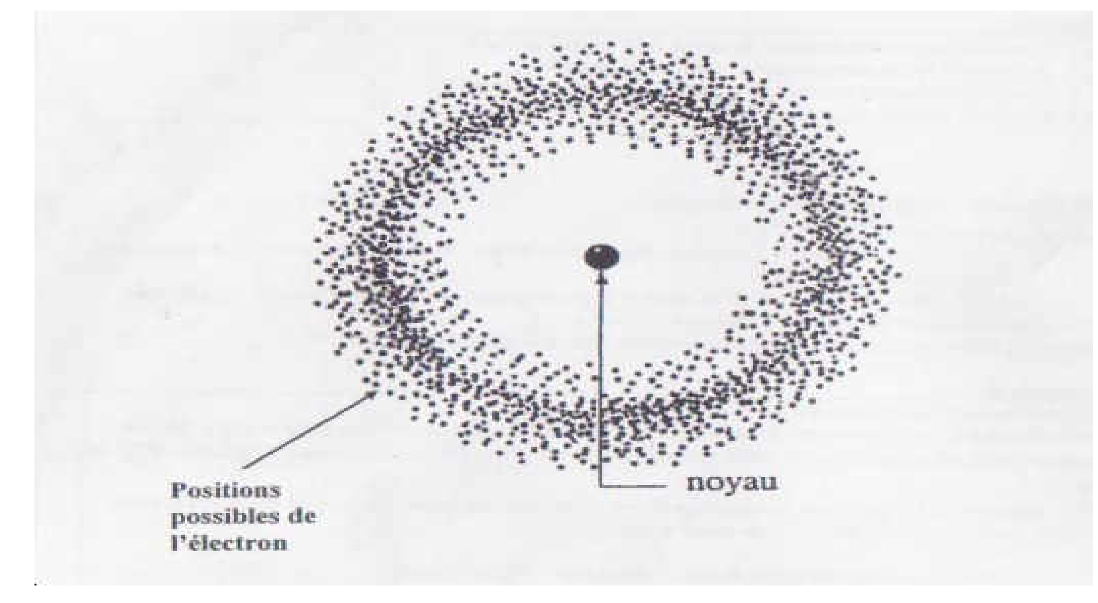
i) fonction d'onde

toutes les informations concernant la particule sont fournies par la connaissance d'une fonction $\Psi(r,t)$

$\Psi(r,t)$ est l'amplitude de l'onde de Louis de Broglie associée à la particule en mouvement.

$\Psi(r,t)$ appelée fonction d'onde n'a pas de sens physique, seul son carré permet de déterminer la probabilité de présence de la particule en un point M de l'espace ou dans un petit volume dv.

$$dp=\Psi^2 dv$$



b) Equation de Schrödinger, Opérateur Hamiltonien

Schrödinger (1926) : Toutes les informations concernant l'état d'un système sont fournies par la résolution d'une équation aux dérivées partielles :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

E est l'énergie totale de l'é

$\hat{H}$ est un opérateur d'énergie appelé Hamiltonien, son équivalent en mécanique classique est la fonction de Hamilton (voir cours de mécanique analytique)

i) Opérateur Hamiltonien de l'atome de l'électron de H.

Pour extraire de Ψ les informations concernant la particule, il faut résoudre l'équation de Schrödinger, c-à-d faire agir l'opérateur H sur Ψ.
E est le résultat de cette action $H\Psi$.

$$\hat{H} = \hat{E}_c + \hat{E}_p$$

Energie cinétique en mécanique quantique

En mécanique classique $E_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}\frac{m^2v^2}{m} = \frac{1}{2}\frac{p^2}{m}$

En mécanique quantique, l'opérateur associé à la quantité de mouvement, p=mv est

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i}\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

Pour une particule qui se déplace selon l'axe Ox

Avec $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

$$\hat{E}_c = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}\frac{p^2}{m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right)$$

Modèle quantique

Pour une particule qui se déplace tout l'espace Oxyz

$$\hat{E}_c = \frac{1}{2}mv^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$

Avec $\Delta = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$ Δ appelé Laplacien

Energie potentielle en mécanique quantique

En mécanique classique $\boldsymbol{V} = \boldsymbol{E}_p = -\frac{\boldsymbol{Z}\boldsymbol{e}^2}{4\pi\varepsilon_0 \boldsymbol{r}} = -\frac{\boldsymbol{e}^2}{4\pi\varepsilon_0 \boldsymbol{r}}$ Car Z=1 pour H

En mécanique quantique $\hat{\boldsymbol{V}} = \hat{\boldsymbol{E}}_p = -\frac{\boldsymbol{e}^2}{4\pi\varepsilon_0 \sqrt{\boldsymbol{x}^2 + \boldsymbol{y}^2 + \boldsymbol{z}^2}}$

Alors pour l'électron de l'atome d'hydrogène :

Sur l'espace (x,y,z) l'opérateur total s'écrit $H = -\frac{h^2}{8\pi^2 .m}\Delta + V$

$$\hat{\boldsymbol{H}} = -\frac{\hbar^2}{2\boldsymbol{m}}\Delta + \hat{\boldsymbol{V}} = -\frac{\boldsymbol{h}^2}{8\pi^2 \boldsymbol{m}}\Delta + \hat{\boldsymbol{V}}$$

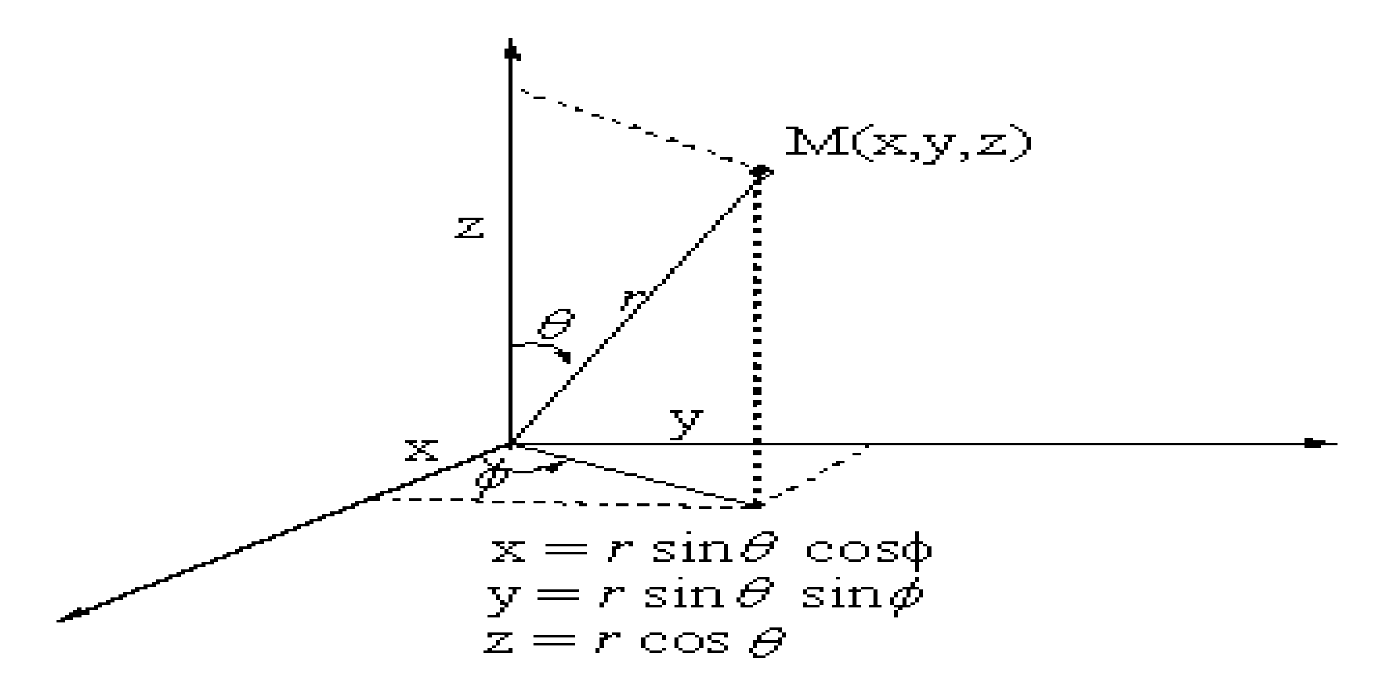
$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)}_{E_C} \underbrace{- \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}}_{E_p}$$

ii) l'Equation de Schrödinger de l'atome H. $\hat{H}\Psi = E\Psi$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\sqrt{x^2+y^2+z^2}}\right]\Psi(x,y,z)=E\Psi(x,y,z)$$

4) Solution de l'Equation de Schrödinger.

Il n'est pas possible de résoudre l'ES dans le système de coordonnées cartésiennes, on adopte donc le système de coordonnées sphériques sachant que :



a)Orbitale Atomique (Fonction d'onde) solution de $H\Psi=E\Psi$.

Plusieurs solutions sont possibles. Elle dépendent de trois nombres *n*, *l* et *m*

et seront notées : Ψ_{nlm} et appelées fonctions propres ou orbitales atomiques

A- n=1, 2, 3, 4, …. : nombre quantique principal, Le nombre **n**, **nombre quantique principal** : n = 1, 2, …. ∞

- quantifie l'énergie de l'électron,
- définit une couche électronique ou un niveau d'énergie.

B- l= 0, 1, 2, 3,….(n-1) donc $0 \leq l \leq n-1$: nombre quantique secondaire ou azimutal

l caractérise la "forme" de l'orbitale; il définit une sous-couche électronique, ou un sous niveau d'énergie

C- $m_l = -l, -(l-1), \ldots -1, 0, 1, \ldots (l-1), l$. donc $-l \leq m_l \leq +l$, nombre quantique magnétique

m_l définit l'orientation de l'orbitale

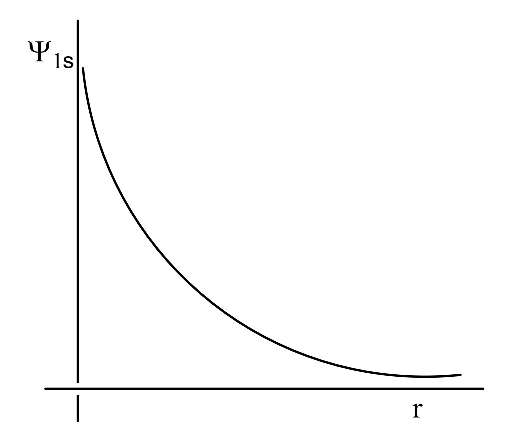
les fonctions solutions obtenues ont les formes de produit d'une partie $R_{nl}(r)$ radiale dépendant des nombres n et l et d'une partie angulaire $Y_{lm}(\theta,\phi)$ dépendant de l et de m_l :

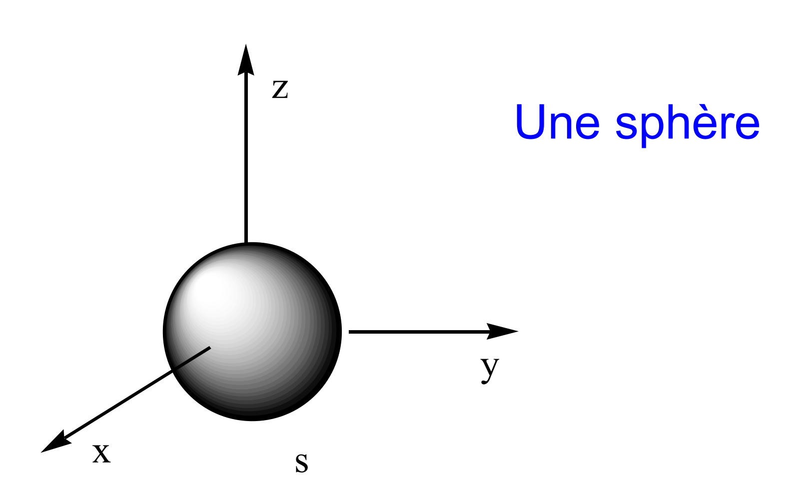
$$\Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta,\phi)$$

i) Cas de l'orbitale Ψ_{100}

Pour la 1ere valeur de n, *n=1, **l**=0 et m=0, car* **0 ≤ l ≤ n-1, - l ≤ m ≤ +l**

$$\Psi_{1,0,0}=\left(\frac{2}{\sqrt{a_0^3}}e^{-r/a_0}\right)\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \qquad R_{1,0}(r)=\frac{2}{\sqrt{a_0^3}}e^{-r/a_0} \qquad Y_{0,0}(\theta,\phi)=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$





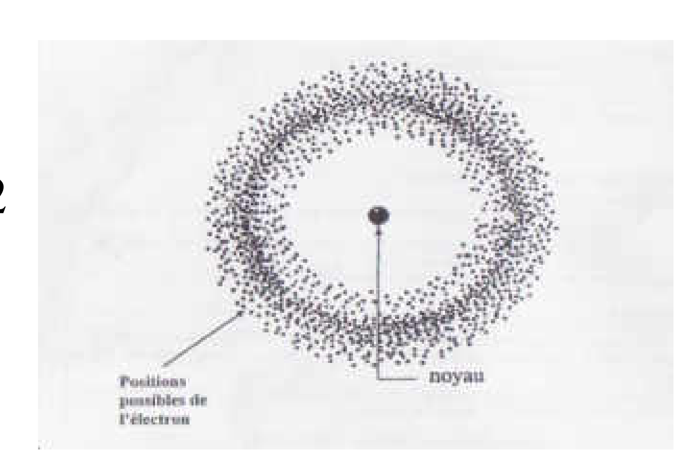
Une sphère

Ψ_{100}(r) en fonction de r

Ψ_{100}(r) dans l'espace.

ii) Densité Electronique.

La probabilité de présence de l'électron est liée au carré de l'amplitude de la fonction d'onde. On distingue une densité ponctuelle (en 1 point) et une densité volumique dans un volume *dv*.



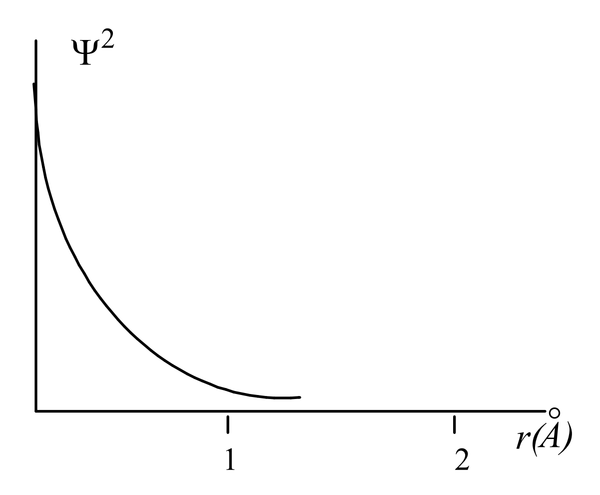
densité ponctuelle.

$$\rho = \frac{dp}{dv} = \Psi^2$$

C'est la probabilité en un point à l'intérieur d'un volume dv

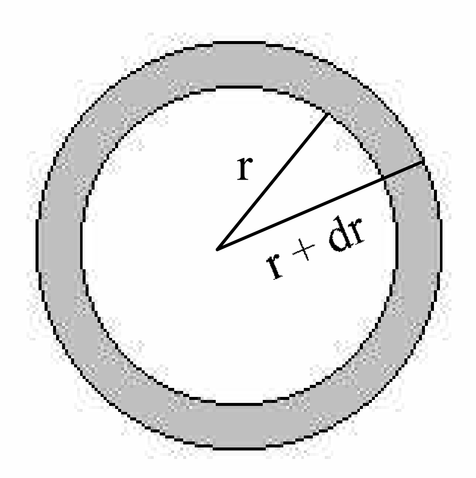
Exp: cas ou l'électron de H est représenté par

$$\Psi_{1,0,0} = \left(\frac{2}{\sqrt{a_0^3}} e^{-r/a_0} \right) \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$



Le maximum est sur le noyau, ceci n'a pas de sens car on ne peut parler d'un point et d'un volume à la fois. Cette densité décrit mal l'électron.

densité radiale. Elle est définie comme étant la densité de probabilité à l'intérieur d'un volume radial (ne dépend que du rayon r)



L'élément de volume radial est dv compris entre deux sphères respectivement de rayons r et $r+dr$

Sachant que le volume d'une sphère est :

$$v = \frac{4}{3}\pi r^3$$ donc $$dv = 4\pi r^2 dr$$

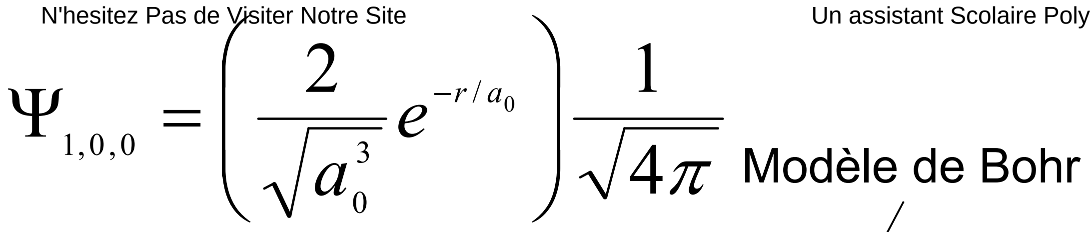
Comme $\rho = \frac{dp}{dv} = \Psi^2$ et $dp = \Psi^2 dv$ ⟶ $dp = \Psi^2 4\pi r^2 dr$

$$\frac{dp}{dr} = \Psi^2 4\pi r^2$$

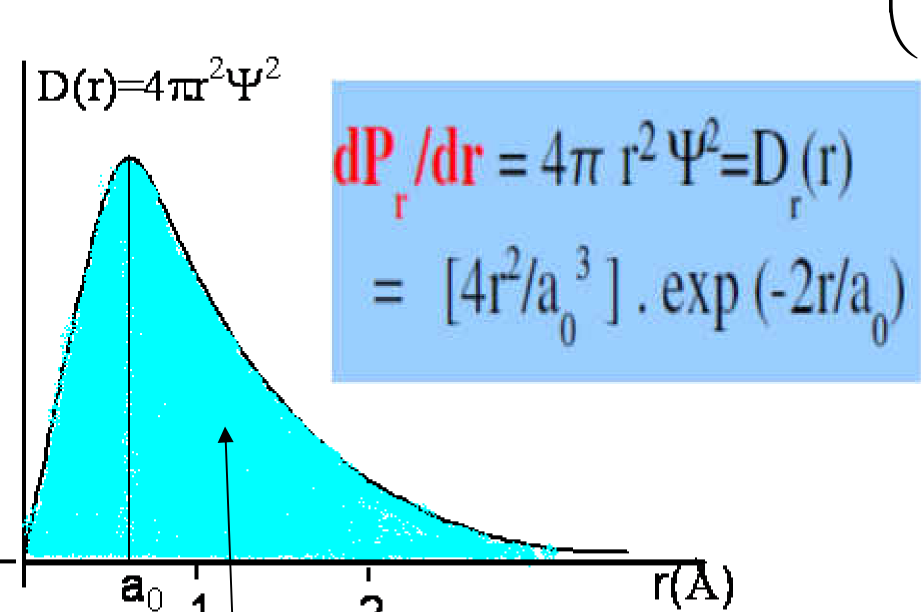
est la densité de probabilité RADIALE notée D(r)

$$\frac{dP}{dr} = D(r) = \Psi^2 4\pi r^2$$

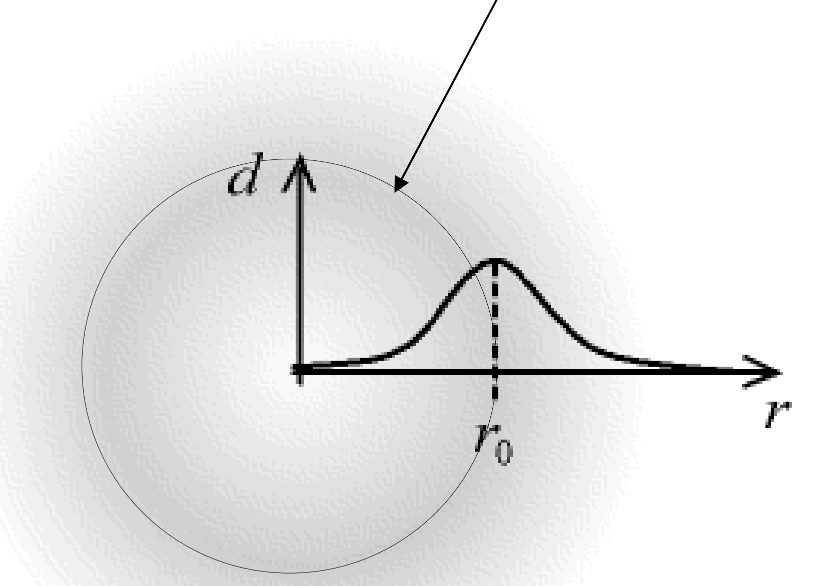
Cas de Ψ_{100}



Modèle de Bohr



$$dP_r/dr = 4\pi\, r^2\, \Psi^2 = D_r(r)$$
$$= [4r^2/a_0^3]\,.\exp(-2r/a_0)$$



Densité radiale de l'Orbitale Atomique Ψ_{100}

Modèle quantique

Cette surface représente la probabilité de trouver l'électron entre 0 et r du noyau

a_0 = rayon de l'atome de Bohr = 0,53 Å

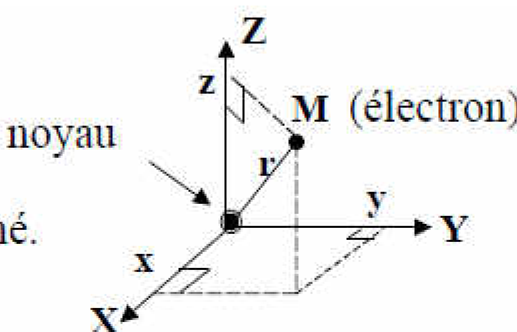
Pour $r = a_0$ = 0,53 Å $\Rightarrow$ on a 33 % de chance de trouver l'e⁻ à l'intérieur de la sphère.

Pour $r = 4{,}2\, a_0$, P = 99 % et pour $r \approx 6\, a_0$, P = 99,9 %

Rappel

L'électron est caractérisé par :

- son état énergétique,
- sa probabilité de présence à un endroit donné.



- Probabilité de présence.

La probabilité de trouver l'électron dans un volume dV au point M(x, y, z) s'écrit :

$$dP = |\psi|^2 \, dV$$

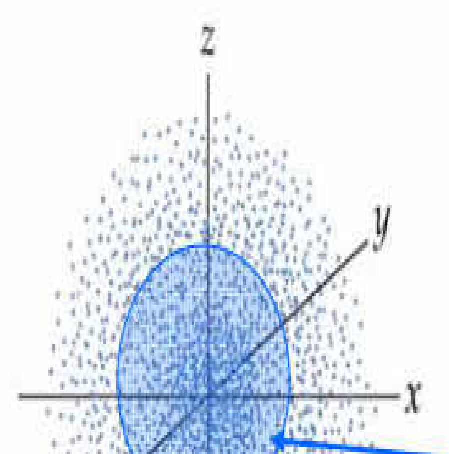
- La notion classique de position est remplacée par la notion de densité de probabilité de présence :

$|\psi|^2$: densité volumique de probabilité de présence ou **densité électronique**

- Condition de normalisation :

Probabilité de trouver l'e⁻ dans tout l'espace $= 1 \Rightarrow \int_{espace} dP = \int_{espace} \psi^2 dV = 1$

Probabilité de présence



Chaque point représente une position possible pour l'électron de l'atome d'hydrogène dans son état fondamental

volume $\tau = \iiint d\tau$

La probabilité de présence de l'électron dans le volume τ est donnée par la relation :

$$P = \iiint_{\tau} |\Psi|^2 d\tau$$

Comment déterminer une orbitale atomique à partir de Ψ_{nlm}

On a vu que pour n Є N*, $0 \leq l \leq n-1$, $-l \leq m_l \leq +l$

l	0	1	2	3
Orbitale atomique	s	p	d	f
m_l	0	-1, 0, 1	-2, -1, 0, 1, 2	-3, -2, -1, 0, 1, 2,3
Nombre de case	□	□□□	□□□□□	□□□□□□□
Nbre max d'é	2	6	10	14

Cas de Ψ_{100} n=1, l=0,m_l=0 ⇨ il s'agit de l'OA 1s □
sous la forme ns, n=1 1 case quantique

Quelles sont toutes les orbitales atomiques pour la couche n=2

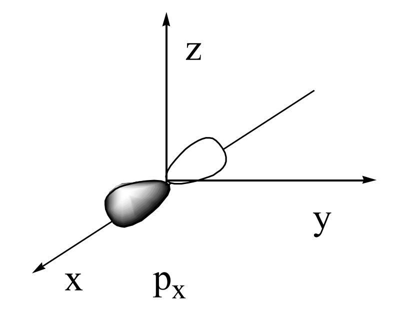
n=2, l= 0, m_l=0, OA 2s □

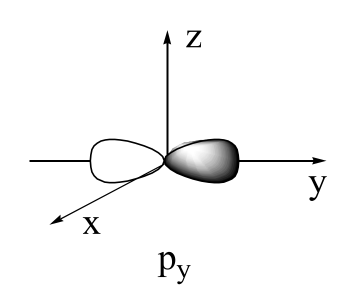
l=1, m_l= -1 OA 2px
m_l= 0 OA 2pz
m_l= 1 OA 2py

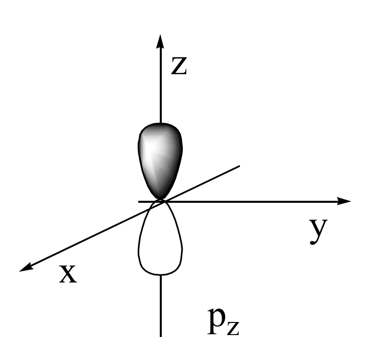
□□□
2px 2py 2pz

n	l	m	solution	Orbitale atomique correspondant
1	0	0	$\Psi_{1,0,0}=\left(\frac{2}{\sqrt{a_0^3}}e^{-r/a_0}\right)\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	1s

2	0	0	$\Psi_{2,0,0}$	2s
	1	-1	$\Psi_{2,1,-1}$	2px
		0	$\Psi_{2,1,0}$	2pz
		1	$\Psi_{2,1,1}$	2py







A chaque combinaison (*n,l,m*) correspond une fonction $\Psi_{n.l.m_l}$

n	*l*	m	$\Psi n.l.m_l$	O. A.
3	0	0	$\Psi_{3.0.0}$	3s
	1	-1	$\Psi_{3.1.-1}$	$3p_x$
		0	$\Psi_{3.1.0}$	$3p_z$
		1	$\Psi_{3.1.1}$	$3p_y$
	2	-2	$\Psi_{3.2.-2}$	$3d_{x^2-y^2}$
		-1	$\Psi_{3.2.-1}$	$3d_{z^2}$
		0	$\Psi_{3.2.0}$	$3d_{xy}$
		1	$\Psi_{3.2.1}$	$3d_{xz}$
		2	$\Psi_{3.2.2}$	$3d_{yz}$

Entre les axes

d_{xz} z x
y pointant vers nous

d_{yz} z y
x pointant vers nous

d_{xy} y x
z pointant vers nous

Sur les axes x et y

$d_{x^2-y^2}$ y x

d_{z^2} z x

volume torique

noyau

5) Energie

A chaque couple ***n, l*** auquel correspond une valeur de l'énergie $E_{n,l}$ correspondront toutes les fonctions ayant les mêmes ***n et l*** et qui ne diffèrent que par ***m***.

Exp: ***n=2*** donc ***l=0, 1***

Pour n=2, l=1, m_l ***= -1, 0, 1.*** l'énergie associée à cette solution est donc $E_{2,1}$. les orbitales ayant $\Psi_{2.1.ml}$ ont la même énergie.

Elles sont *3* : $\Psi_{2.1.-1}$ $\Psi_{2.1.0}$ **et** $\Psi_{2.1.1.}$

Ces fonctions sont $2p_x$, $2p_z$ et $2p_y$ et correspondent à la même énergie $E_{2,1}$. On dit que ces fonctions sont dégénérées

$E_{2px}=E_{2py}=E_{2pz}$

E

2px 2py 2pz

Le classement des énergies des orbitales atomiques se fait selon les règles :

- Pour une même valeur de l'énergie de l'orbitale est d'autant plus haute que n est grand. exp. $E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < E_{4s} < \ldots$.

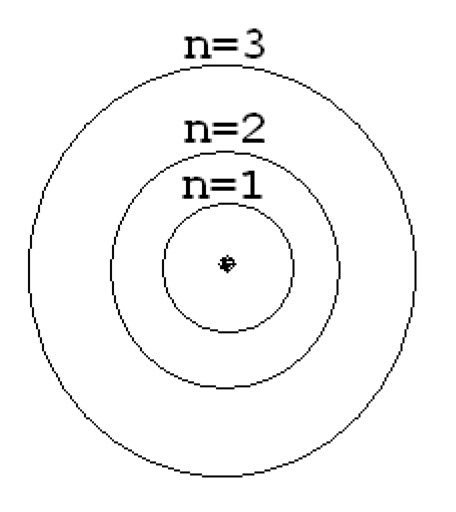
- Pour une même valeur de n, l'énergie de l'orbitale est d'autant plus haute que l est grand. $E_{2s}(l=0) < E_{2p}(l=1)$ et $E_{3s}(l=0) < E_{3p}(l=1) < E_{3d}(l=2)$.

- Pour le même n et le même l, les énergies sont les mêmes. Exp $n=2$ et $l=1$: $E_{2px}=E_{2py}=E_{2pz}$

Remarque : Attention il faut prendre ces règles avec précaution car pour l'atome à plusieurs électrons, la règle de klechkowski présente d'autres détails.

Chap 4

Atome à plusieurs électrons

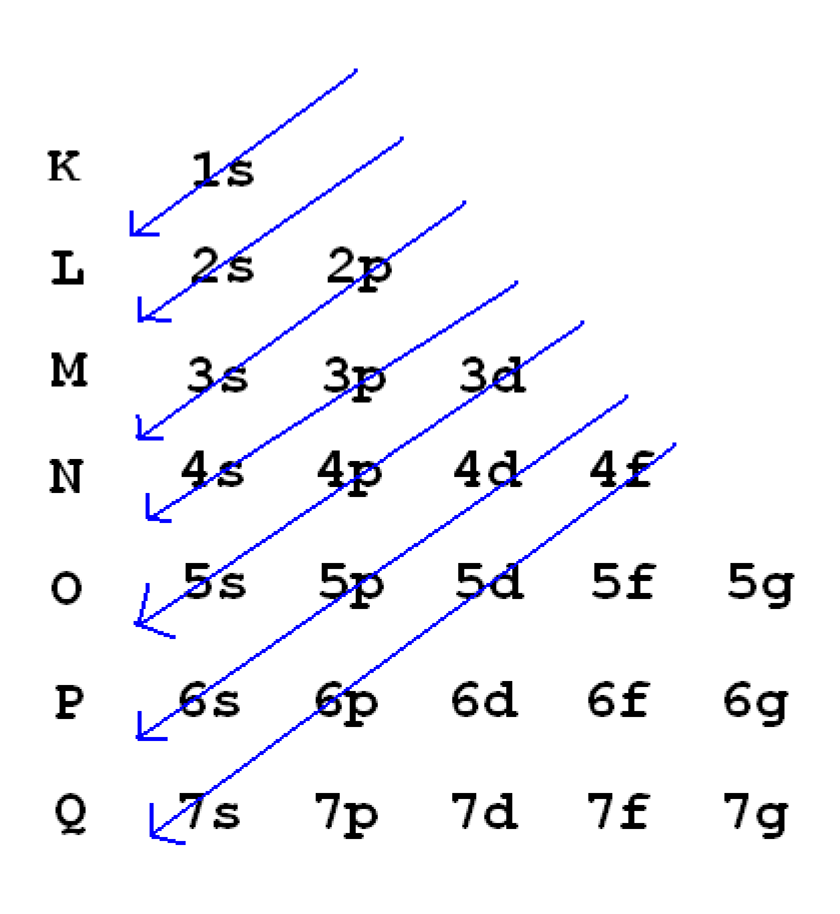


Chaque couche est constituée d'un certain Nombre d'orbitales atomiques

Couche	orbitales atomiques
K, n=1	1s
L, n=2	2s, 2p
M, n=3	3s, 3p, 3d
N, n=4	4s, 4p, 4d, 4f
……..	

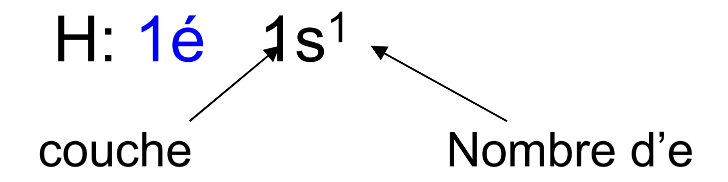
Nous pouvons déterminer la structure ou la configuration électronique de chaque élément, pour cela on utilise la règle de remplissage de **Klechkowsky, il s'agit de remplir les orbitales atomiques suivant leur niveau énergétique.**

Règle de Klechkowsky



Exemple de configuration électronique

H: 1é $1s^1$



He 2é $1s^2$

N: 7é $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$

Cl: 17é $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$

Cl^-: 18é $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$

V: 23é $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^3$

Energie pour un atome à plusieurs électrons

A) Approximation de Slater

Rappel

Bohr : entité constituée d'un noyau et d'un seul électron.

Théorie Quantique : Traite bien le cas d'un électron en mouvement soumis à un potentiel moyennant la connaissance des solutions de HΨ=EΨ.

1) Position du Problème

He (Z=2) Et 2é

e_1, e_2, Ep_1, Ep_2, Ep_{12}

Ep = potentiel d'intéraction

Ep_1=interaction e_1-noyau

Ep_2=interaction e_2-noyau

Ep_{12}=interaction e_1-e_2

$$\hat{H} = \hat{E}c_1 + Ep_1 + \hat{E}c_2 + Ep_2 + Ep_{12}$$

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}}_{h_1} \underbrace{- \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}}_{h_2} + \boxed{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}}$$

Le terme $1/r_{12}$, rend la résolution de l'équation de Schrödinger impossible tenant compte de la difficulté de déterminer r_{12}.

2) Idée de base de l'approximation de Slater

Il faut se débarrasser du terme $1/r_{ij}$, responsable de la difficulté mathématique. Slater a eu l'idée de le camoufler dans le terme.

$$Ep_i = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}$$ *Z=2 pour He*

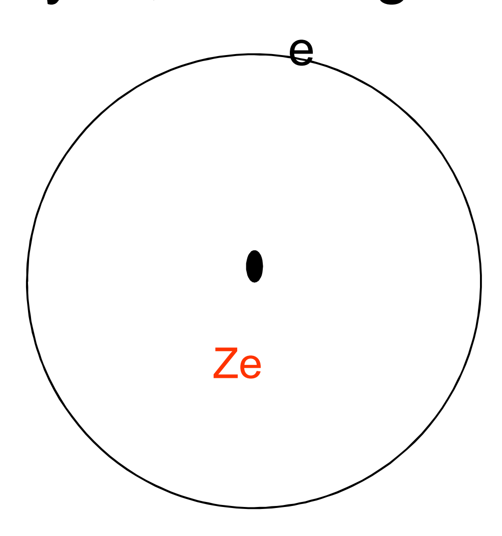
Ainsi Ep devient $$Ep^*_{eff} = \frac{Z^* e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}$$ *Z*<2 pour He*

Ainsi l'Hamiltonien de l'atome devient comme celui d'un seul électron

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{Z^* e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}}_{h^*_1} \underbrace{- \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{Z^* e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}}_{h^*_2}$$

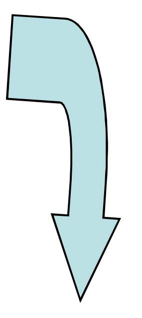
h^*_i est monoélectronique dont les solutions sont bien connues

Pour un atome à un électron, il y a interaction entre cet électron et le noyau, la charge ressentie est Ze

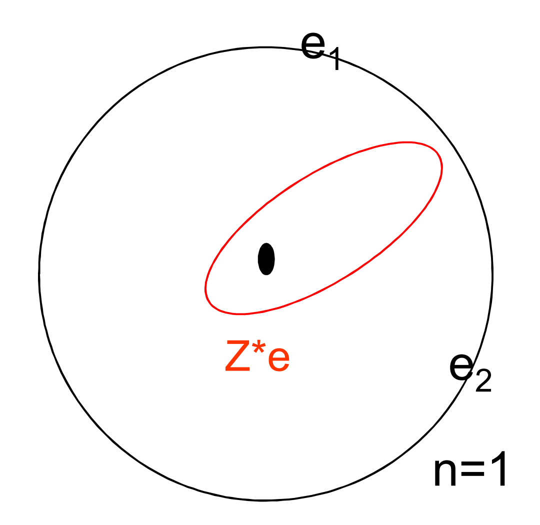


Pour un atome à plusieurs électrons, il y a interaction entre un électron et le noyau et les autres électrons

Etude de cas

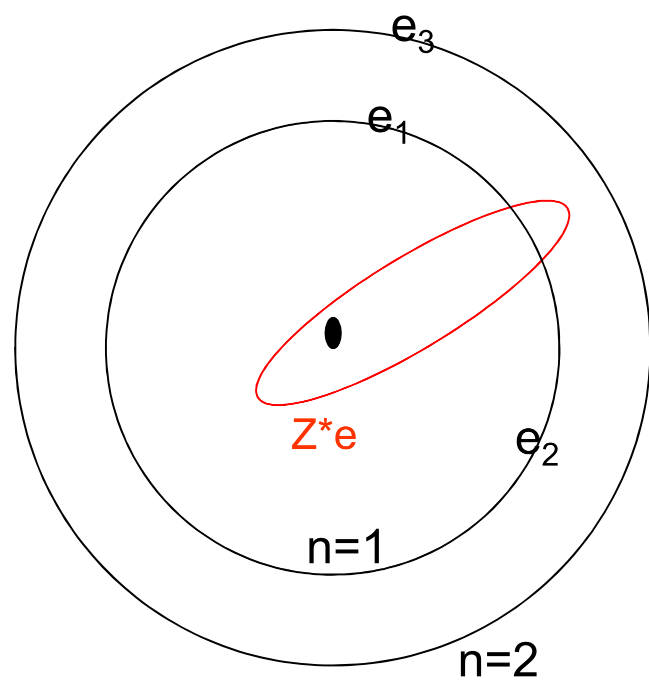


3) Sens physique de l'approximation



Cas où les deux é sont sur la même couche n=1 :
e2 se met entre *e1* et le noyau, La charge ressentie par *e1* de la part du noyau est diminuée par *e2*. Donc Z*e < Ze

On dit que *e2* exerce un effet d'écran σ_i sur *e1*

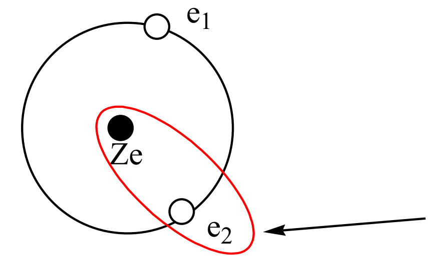


Cas où e3 est placé dans la 2eme couche n=2 :
e1 et e2 se mettent entre *e3* et le noyau, La charge ressentie par *e3* de la part du noyau est diminuée par *e1* et *e2*.

On dit que *e1 et e2* exercent un effet d'écran σ_j sur *e3*

3) Sens physique de l'approximation

Pour un électron de l'atome, le noyau et les autres électrons (e2…) constituent un nouveau noyau de charge Z*e.



charge Z*e

L'électron e_1 se trouve dans le voisinage d'un noyau formé par le noyau et l'autre électron e_2.

$$h_i^* = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{Z_i^* e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_i}$$

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$E_i = E_H\left(\frac{Z_i^*}{n_i}\right)^2 = -13.6\left(\frac{Z_i^*}{n_i}\right)^2$$

Remarque :

$$\boldsymbol{E_n = E_H\left(\frac{Z}{n}\right)^2 = -13.6\left(\frac{Z}{n}\right)^2}$$

Pour un électron (Bohr)

$$E_i = E_H\left(\frac{Z_i^*}{n_i}\right)^2 = -13.6\left(\frac{Z_i^*}{n_i}\right)^2$$

Pour plusieurs électrons (Energie de Slater)

Important : On calcule E_i pour chaque électron, et $E_T = \Sigma E_i$

4) Règle de calcul de Z*

$$Z_i^* = Z - \sigma_i \quad \text{avec} \quad \sigma_i = \sum_j \sigma_{ij}$$

σ_{ij} est la constante avec laquelle l'électron e_j fait écran à l'électron e_i

- Quand l'électron e_j appartient au même niveau que l'électron e_i ($n_j=n_i$), il lui fait écran avec la constante $\sigma_{ij} = 0,35$ et quand $n_i=n_j=1$, $\sigma_{11}=0,31$ (*écrantage faible*).
- Quand $n_j=n_{i-1}$, $\sigma_{ij} = 0,85$ (*écrantage grand*), Quand $n_j=n_{i-2}$, $\sigma_{ij} = 1$ (*écrantage total*). - Quand $n_j>n_i$, $\sigma_{ij}=0$ (*écrantage nul*).

	1s	2s 2p	3s 3p	3d	4s 4p	4d	4f	5s 5p	5d	5f	6s 6p
1s	0,31										
2s 2p	0,85	0,35									
3s 3p	1	0,85	0,35								
3d	1	1	1	0,35							
4s 4p	1	1	0,85	0,85	0,35						
4d	1	1	1	1	1	0,35					
4f	1	1	1	1	1	1	0,35				
5s 5p	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35			
5d	1	1	1	1	1	1	1	1	0,35		
5f	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,35	
6s 6p	1	1	1	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35

← Électron j qui cache ou qui fait écran

Électron i qui est caché ou écranté

5) Application au calculs Energétiques d'un atome.

L'énergie électronique totale d'un atome est donc la somme de toutes les énergies électroniques de tous les électrons E_i calculées individuellement :

$$E_t = \sum_i E_i = -13,6 \sum_i \left(\frac{Z_i^*}{n_i} \right)^2$$

i décrit tous les électrons

Exemple de calcul : a) Énergie de l'atome de lithium Li

$$Z_i^* = Z - \sigma_i$$

$_3$Li possède 3 électrons structure électronique $1s^2\ 2s^1$

L'électron de $2s^1$, n=2, cet é lui font écran deux é $1s^2$ a pour charge effective

Z_1^* = 3 - (2 x 0,85) = 1,3. La charge ressentie par cet é $2s^1$ est Z^*é=1,3é (s'il était seul, il aurait ressenti Zé=3é çàd toute la charge du noyau).
Son énergie est : E_{2s} = - 13,6.(1,3² / 2²) = - 5,75 eV

Un des électrons 1s, n=1 : cet é lui fait écran l'autre é sur la même couche
Z_2^* = 3 - (1 x 0,31) = 2,69. Son énergie est : E_{1s} = - 13,6 . (2,69² / 1²) = - 98,41eV

2é avec une énergie E_{1s} et 1é avec une énergie E_{2s} :

L'énergie totale est donc : $E = 2E_{1s} + E_{2s}$ = – 2x98,41 -5.75 = - 202,57 eV

b) Énergie d'ionisation d'un atome : EI

L'ionisation d'un atome A est la réaction qui consiste en l'arrachement d'un électron de A.

$$A \longrightarrow A^{+} + 1e^{-}$$

Ainsi l'énergie qui accompagne cette réaction est appelée ENERGIE d'IONISATION notée *EI* :

$$EI = E(\text{état final}) - E(\text{état initial}) = E(A^{+}) - E(A)$$

$E(A^{+})$ et $E(A)$ sont calculées dans le cadre de l'approximation de Slater

Exemple : EI (Li) = $E(Li^{+}) - E(Li)$

Li^{+} possède 2^{e}, pour un é,

$Z_2^{*} = 3 - (1 \times 0{,}31) = 2{,}69$. Son énergie est : $E_2 = -13{,}6 \cdot (2{,}69^2 / 1^2) = -98{,}41\text{eV}$

Comme on a deux é, $E(Li^{+}) = 2E_2 = -196{,}82$ eV

EI (Li)= $E(Li^{+}) - E(Li) = -196{,}82 - (-202{,}57) =$ <u>5,75</u> eV,
Energie positive pour arracher un é.

Calcul de l'énergie électronique de Na par la méthode de SLATER

$_{11}Na$: 11é, $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$, et $_{11}Na^+$: 10é, $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$

$E(Na) = 2E_{1s} + 8E_{2s2p} + E_{3s}$ et $E(Na^+) = 2E_{1s} + 8E_{2s2p}$

Na ---------> Na^+ + 1é ionisation de Na

$EI(Na) = E_f - E_i = E(Na^+) - E(Na)$

$= (2E_{1s} + 8E_{2s2p}) - (2E_{1s} + 8E_{2s2p} + E_{3s}) = - E_{3s}$

$EI(Na) = - E_{3s}$ avec $E_{3s} = E_H \left(\dfrac{Z^*_{3s}}{n} \right)^2$ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$

$Z^*_{3s} = Z - 2\sigma_{1s/3s} - 8\sigma_{2s2p/3s} = 11 - 2 \times 1 - 8 \times 0{,}85 = 2{,}2$

La charge ressentie par l'é 3s est Z*é = 2,2é=2,2 x $1{,}6.10^{-19}$ C.

$E_{3s} = E_H \left(\dfrac{Z^*_{3s}}{n} \right)^2 = -13{,}6.\left(\dfrac{2{,}2}{3} \right)^2 = -7{,}31\ eV$

Energie d'ionisation de Na est $EI(Na) = - E_{3s} = 7{,}31\ eV$

B) Spin de l'électron.

Les trois nombres quantiques n, l et m se sont révélés insuffisants pour décrire totalement l'électron. Uhlenbeck et Gouldsmit ont attribué à l'électron un quatrième nombre quantique, appelé nombre quantique de spin (s).

l'électron est une petite particule sphérique, chargée électriquement, et animée d'un mouvement de rotation autour d'un axe passant par son centre. Il est alors l'équivalent d'un petit aimant dont l'orientation dépend du sens de rotation.

Deux orientations, donc deux valeurs du spin s=+1/2 ou s=-1/2.

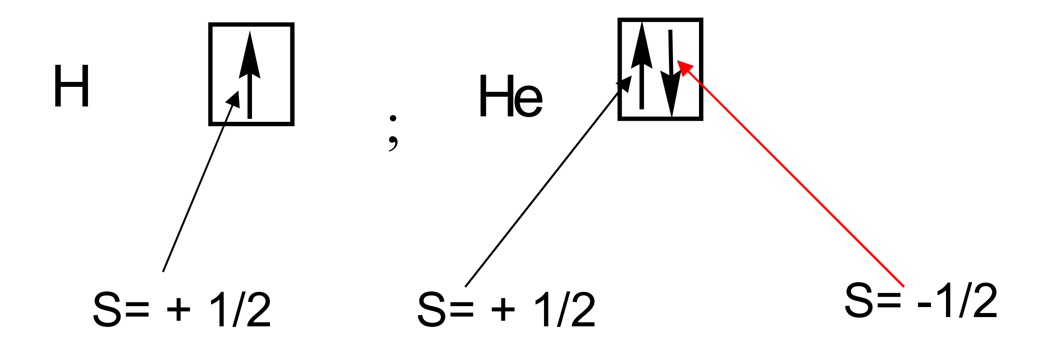
Ainsi un électron dans une orbitale est caractérisé par quatre nombres quantiques :

n, l, m et *s.*

C) Principe d'exclusion de Pauli.

Deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir les quatre nombres quantiques identiques.

Exemple : $e_1(n=2, l=1, m=1)$ si e_2 $(n=2, l=1, m=1)$ a les mêmes n, l et m ces deux électrons se trouvent sur le même point de l'espace donc ils ont la même Ψ_{nlm}, le quatrième nombre s_1 est forcement différent du s_2. Si $s_1 = 1/2$ alors $s_2 = -1/2$



Conséquence : une fonction d'onde ne peut représenter au maximum que deux électrons.

Situations interdites

E) Règle de Hund

Quand on a le choix d'occupation, la situation la plus stable énergétiquement est celle qui correspond à l'occupation du maximum d'orbitales par des électrons avec des spins parallèles.

Ainsi pour l'Azote N, a 7é, nous aurons : C.E. : $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$

N : [↑↓] [↑↓] [↑ ↑ ↑]

1s 2s 2p

et non pas

~~[↑↓] [↑↓] [↑↓ ↑]~~

1s 2s 2p

non plus

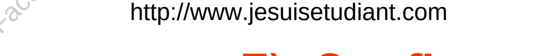
~~[↑↓] [↑↓] [↑ ↑ ↓]~~

1s 2s 2p

Le nombre maximal d'électrons que peut contenir la couche n est $2n^2$

valeur de n	1	2	3	4
nb maximum d'électrons égal à $2n^2$	2	8	18	32

Les électrons commencent à occuper les couches de nombre quantique le plus faible



F) Configuration électronique d'un atome. Rappel

La configuration électronique d'un atome est la répartition de ses électrons dans les différentes sous-couches (orbitales) 1s, 2s, 2p, 3s,….

l'occupation est représentée par un exposant : He : $1s^2$.

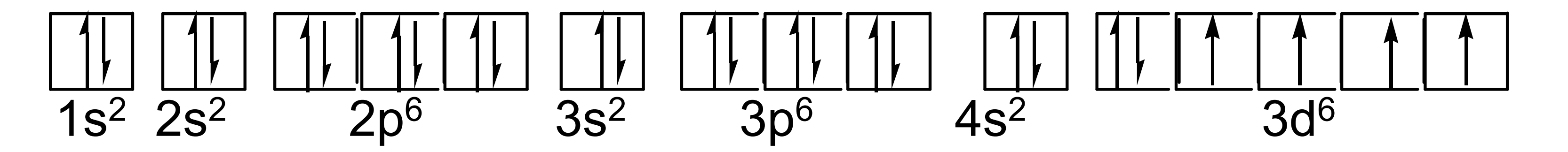
La somme des exposants est égale au nombre total d'électrons.

La configuration est établie en respectant les différentes règles (Pauli, Hund, Klechkowsky).

H : $1s^1$ ou

C $1s^2$ $2s^2$ $2p^2$

Fe : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$



Remarque importante

Deux anomalies sont rencontrées,

1) Colonne $_{24}Cr$, $_{42}Mo$

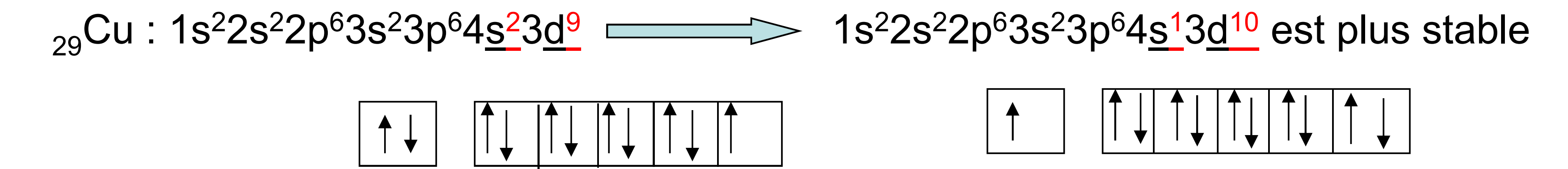
$_{24}Cr$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4\underline{s}^2 3\underline{d}^4$, → $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4\underline{s}^1 3\underline{d}^5$ est plus stable

Valence

Parce que la 3d est à moitié remplie

2) Colonne $_{29}Cu$, $_{47}Ag$, $_{79}Au$).

$_{29}Cu$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4\underline{s}^2 3\underline{d}^9$ → $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4\underline{s}^1 3\underline{d}^{10}$ est plus stable

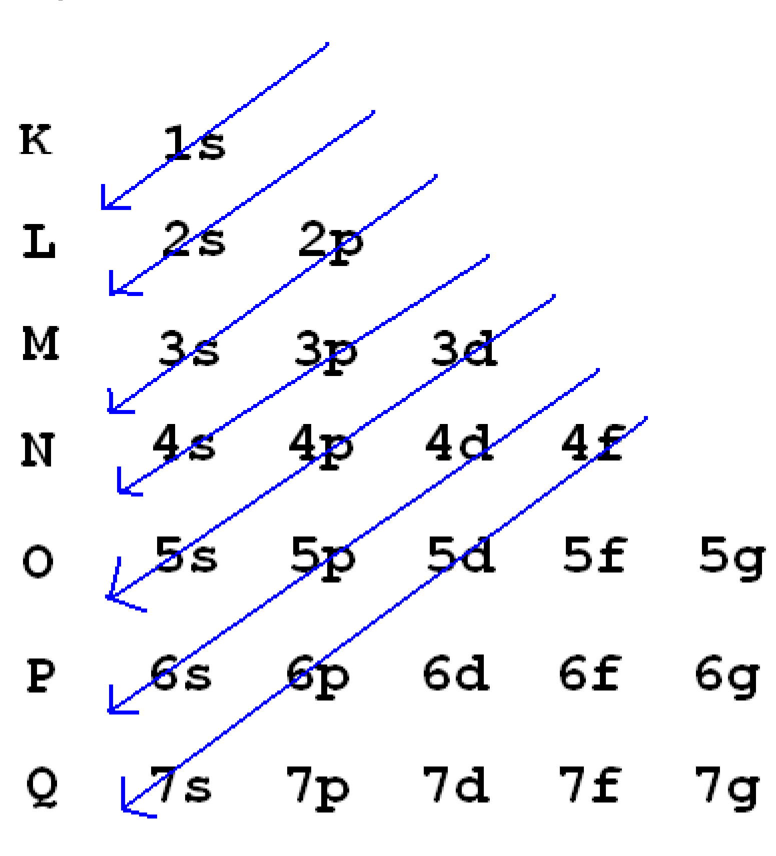


Parce que la 3d est complètement remplie

Structure électronique des éléments ayant l'orbitale atomique d

Vanadium : V – possède 23 é $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^3$

Après, il faut inverser $4s^23d^3$



La structure électronique finale est :

$1s^22s^22p^63s^23p^63d^34s^2$

Ni – possède 28 é

$1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^8$

La structure électronique finale est :

$1s^22s^22p^63s^23p^63d^84s^2$

Pour constituer l'ion V^+ ou Ni^+, on arrache l'é le plus externe cad de l'orbitale 4s.

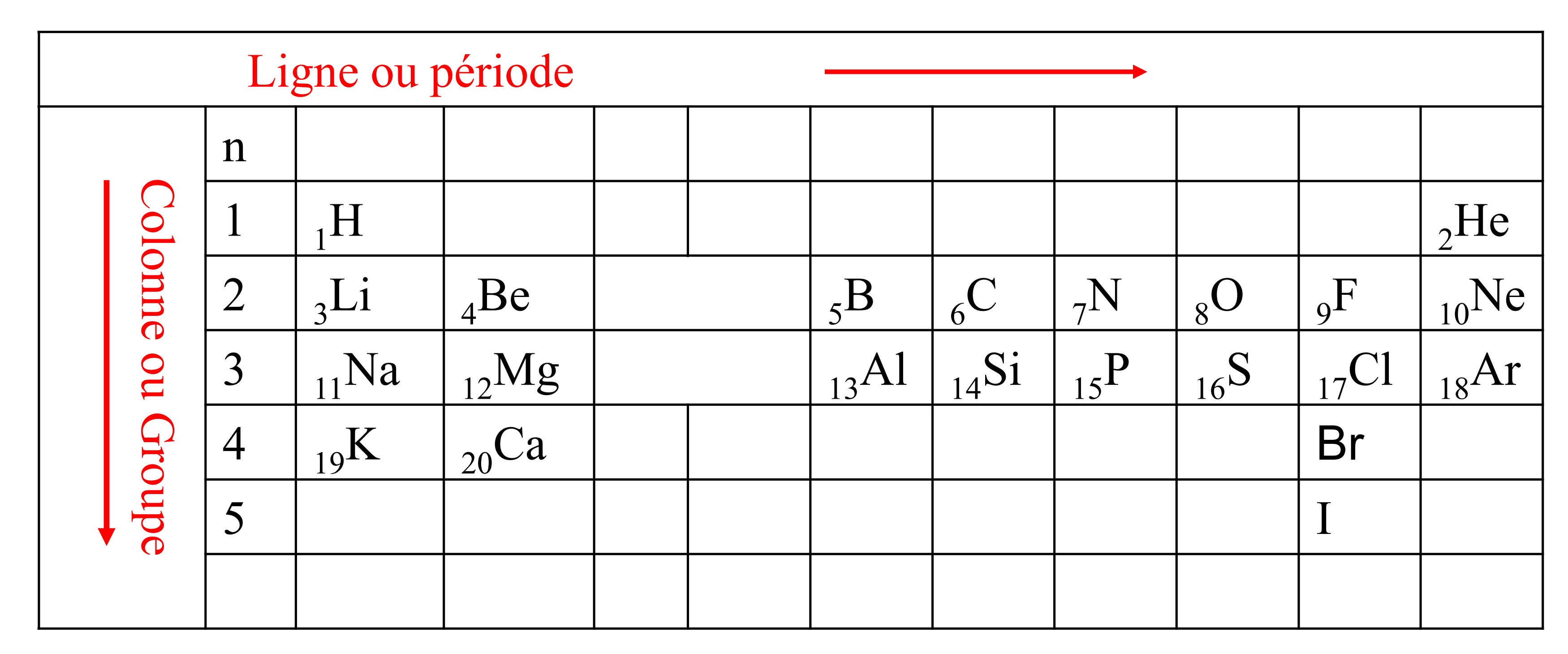
G) Propriétés chimiques et Tableau périodique.

Des atomes peuvent avoir la même structure électronique externe.
Exp : Expérimentalement, F et Cl ont des activités chimiques voisines. Leurs configurations électroniques sont semblables à une couche prés,

$_9F$, couche de valence est : ns^2np^5 avec $n=2$
$_{17}Cl$, couche externe est : ns^2np^5 avec $n=3$.

Les atomes peuvent être classés selon leur numéro atomique Z (ligne ou période) et selon leurs configurations externes ou couches de valence (colonne ou famille).

Une période n, est telle que le numéro atomique Z croissant par unité
Une colonne est telle que la configuration externe des éléments qui la constituent est la même.



Ligne ou période →

Colonne ou Groupe ↓

n										
1	$_1H$									$_2He$
2	$_3Li$	$_4Be$			$_5B$	$_6C$	$_7N$	$_8O$	$_9F$	$_{10}Ne$
3	$_{11}Na$	$_{12}Mg$			$_{13}Al$	$_{14}Si$	$_{15}P$	$_{16}S$	$_{17}Cl$	$_{18}Ar$
4	$_{19}K$	$_{20}Ca$							Br	
5									I	

Les éléments du même groupe ont la même Structure électronique de la couche externe Exemple : F, Cl, Br, I.

$_9F$ $1s^2(2s^22p^5)$
$_{17}Cl$ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ (3s^23p^5)$
$_{35}Br$ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ (4s^24p^5)$ forme générale (ns^2np^5)

Selon la nature de l'orbitale en cours de remplissage, le tableau est divisé en blocs

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18

n=1
n=2
n=3
n=4
n=5
n=6

s

d

p

f

gaz rares

Alcalino terreux

Halogènes

Alcalins

Analyse par période.

<u>Ligne</u> ou <u>période</u> est numéroté par le nombre quantique n. les atomes sont classés selon le remplissage électronique des sous-couches en respectant la règle de Klechkowsky de *ns* à *np* (*n>1*)

Période N°	sous-couches remplies	Eléments
1	1s	H et He (absence de sous-couche p)
2	2s2p	Li, Be, B, C, N, O, F, Ne (8éléments)
3	3s3p	Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ar (8éléments)
4	4s3d4p	K, Ca, (10 Mét. Tran.), Ga-Kr (18élmnt)
5	5s4d5p	18 éléments dont 10 de transition (4d)
6	6s5d4f6p	--(5d)
7	7s6d	

CNT

Analyse par colonnes : les familles.

C'est dans les colonnes que l'on trouve des éléments d'activités voisines car une colonne est caractérisée par la même structure externe des atomes.

Colonne 1 (IA) : *ns^1* *métaux alcalins* (Li-Fr) : souvent à l'état X^+, l'hydrogène ($1s^1$) n'en fait pas partie.

Colonne 2 (IIA) : *ns^2*, *Alcalino-terreux* ou *Terres rares* (Be-Ra). Ils sont souvent à l'état X^{++}, He(*$1s^2$*) n'en fait pas partie .

Colonne 17(VIIA) : *$ns^2 np^5$*, les *Halogènes*, caractérisés par leur forte attraction des électrons et se trouvent souvent sous forme de X^-.

Colonne 18 (VIIIA) : *$ns^2 np^6$*, les *gaz rares* ou *gaz nobles* (He-Rn), Toutes les sous-couches sont remplies, ils sont très stables et existent dans la nature à l'état atomique, donc *a priori* ils ne forment pas de liaison même si on a pu mettre en évidence l'existence de système tels que XeF_n (n=2,4,5,6). He(*1s2*) en fait partie.

Colonnes (3-12) ou IIIB, IVB,.....,IB : $ns^x(n-1)d^y$ (x=1,2,y=1..10), séries des *métaux de transitions*. très bons conducteurs d'électricité et de chaleur.

Les 2 périodes du bloc f sont classées, parfois à part, parfois avec la 6ème et la 7ème. La première est appelée période des lanthanides (suite de lanthane selon l'ordre croissant de Z) où l'on remplit les sous-couches *4f*, *5d* et *6s* et la deuxième est appelée période des actinides (suite de l'actinium).

Déterminer Période, Bloc, groupe, couche de valence et nombre d'é de valence des éléments suivants :

Mg : période 3, Bloc s, groupe 2 ou alcalino terreux, 3s, 2é
F : période 2, Bloc p, groupe 17 ou Halogène, 2s2p, 7é
Ni : période 4, Bloc d, groupe 10 ou métaux de transition, 3d4s, 10é
Br : période 4, Bloc p, groupe 17, 4s4p, 7é

Quels sont les quadruplets qui décrivent l'état d'un é dans un atome :

(2,2,2,1/2) non à cause de l
(3,2,1,1/2) 3d
(4,0,-1,-1/2) non m_l =-1 n'existe pas car l=0
(5,3,-2,1/2) 5f

Configuration de Cl et Cl^+, charge ressentie par un é de valence, en déduire l'énergie d'ionisation de Cl.

Cl : Zeff =Z*= 6,1é, $E_{\text{é de val}}$ = -56,23 eV, Cl^+ Zeff = 6,45é, $E_{\text{é de val}}$ = -62,87 eV

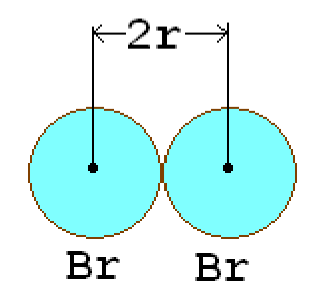
EI =E(Cl^+) – E(Cl) = $6E'_{3s3p} - 7\,E_{3s3p}$ = 6(-62,87) – 7(-56,23) = 16,39 eV.

H) Evolution de quelques propriétés à travers le tableau périodique

1)Rayon Atomique (covalent et de Van der Walls).

- Le rayon ρ de l'atome quand il est à l'état isolé est la distance qui sépare l'électron le plus externe du centre de l'atome, selon Slater :

$$\rho = a_0 \frac{n^2}{Z^*}$$

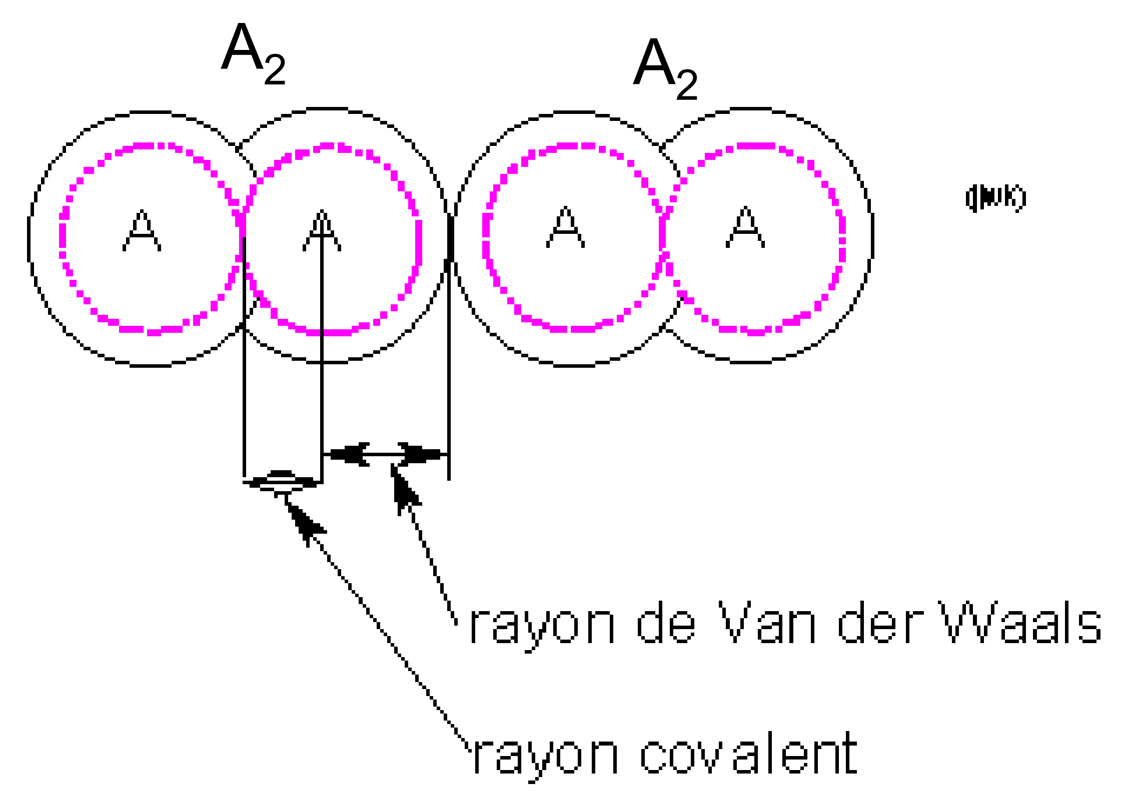


Rayon covalent = rayon d'un atome engagé dans une liaison covalente. C'est la distance égale à la moitié de la longueur de la liaison entre 2 atomes identiques.

Exemple : Dans une molécule de brome Br_2, la distance qui sépare les deux noyaux est de 228 pm. Le rayon de l'atome de brome est égal à la moitié de cette distance, soit 114 pm (10^{-12} m)

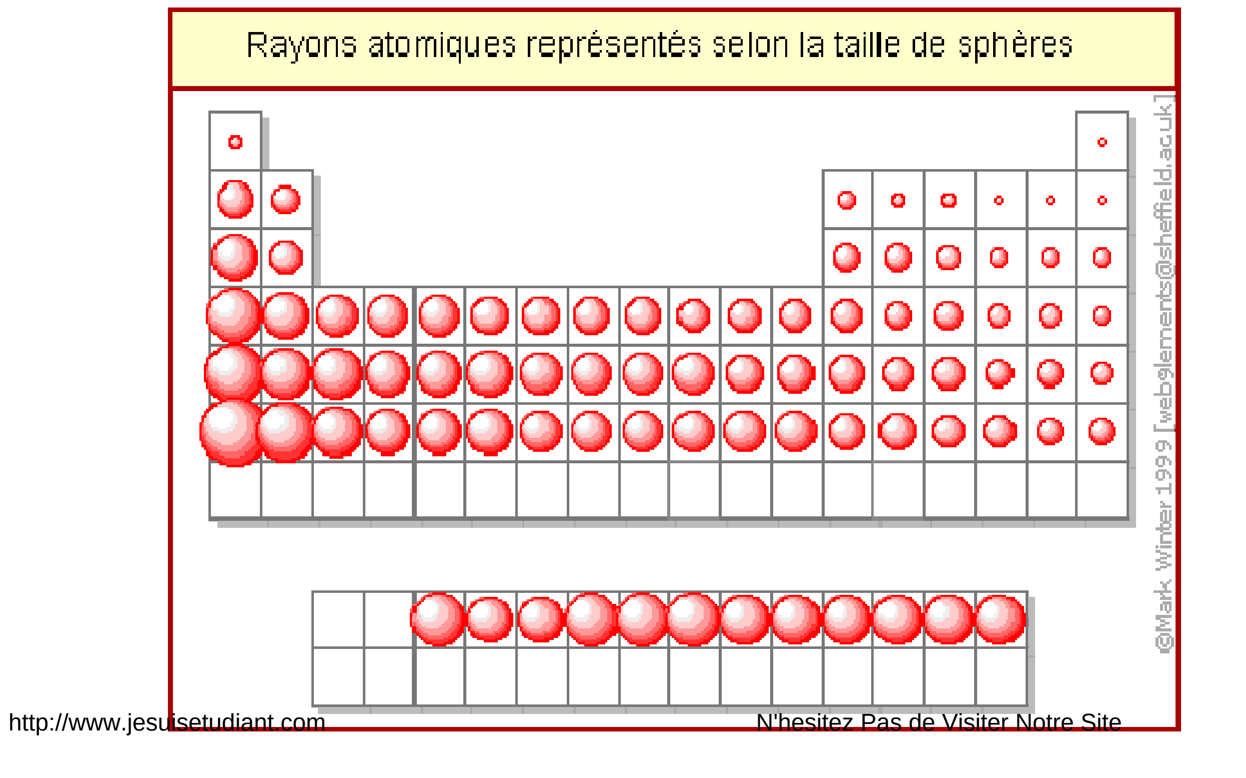
.

Quand deux atomes identiques s’approchent et ne se lient pas, la distance la plus courte qui les sépare est le double de ce que l’on appelle rayon de Van der Walls.
Ce rayon correspond à la distance minimale d'approche de 2 molécules (à l'état solide, liquide ou gazeux) lors d'un choc.



Le rayon diminue dans une période de gauche à droite avec le numéro atomique Z et augmente avec Z dans une colonne du haut en bas.

Li 1,63 Å	Be 1,09		B 0,82	C 0,65	N 0,55	O 0,47	F 0,41	Ne 0,36
Na 2,17	Mg 1,68		Al 1,37	Si 1,15	P 1,00	S 0,88	Cl 0,78	Ar 0,71
K 3,32	Ca 2,56	…	Ga 1,46	Ge 1,29	As 1,16	Se 1,05	Br 0,96	Kr 0,88



Rayon atomique

$$r = \frac{n^2}{Z_{eff}} \times a_0$$

2) Energie d'ionisation.

Soit la réaction :

$$A \xrightarrow{EI_1} A^+ + e^-$$

EI1 est l'énergie mise en jeu pour arracher un électron à l'atome A, elle est appelée Energie de Première Ionisation de A.

$$EI_1 = E(A^+) - E(A)$$

Exemple : Calcul de l'énergie de la première ionisation de l'oxygène Z=8.

* O : $1s^2 2s^2 2p^4$.

$$Z^*_{2s2p} = Z - \sum_j \sigma_{2s2p,j} = 8 - \underline{\underline{5}}(\sigma_{2,2}) - 2(\sigma_{2,1}) = 4{,}55$$

$$Z^*_{1s} = 8 - 0{,}31 = 7{,}69 \qquad E(O) = 6E_{2s2p} + 2E_{1s}$$

$$E(O) = 6\left[-13{,}6\left(\frac{4{,}55}{2}\right)^2\right] + 2\left[-13{,}6\left(\frac{7{,}69}{1}\right)^2\right] = -422{,}33 - 1608{,}5 = \underline{-2030{,}83\text{eV}}$$

*

O^+ : $1s^2 2s^2 2p^3$

$$Z^*_{2s2p} = 8 - 4(0,35) - 2(0.85) = 4,9$$

$$Z^*_{1s} = 8 - 0,31 = 7,69$$

$$E(O^+) = 5\left[-13,6\left(\frac{4,9}{2}\right)^2\right] + 2\left[-13.6\left(\frac{7,69}{1}\right)^2\right] = -408,17 - 1608,50 = \underline{2016.68eV}$$

$$EI_1(O) = E(O^+) - E(O) = -2016.68 + 2030,83 = \underline{\underline{14.15}}eV$$

Expérimentalement on trouve 13,62 eV.

IA 1							VIIIA 18
H 13,6	IIA 2	IIA 13	IVA 14	VA 15	VIA 16	VIIA 17	He 24,5
Li 5,4	Be 9,3	B 8,3	C 11,3	N 14,5	O 13,6	F 17,4	Ne 21,6
Na 5,1							
K 4,3							
Rb 4,2							

L'Energie de 1ère Ionisation augmente de gauche à droite avec Z dans une période et décroît du haut en bas dans une colonne

3)Affinité Electronique.

L'affinité électronique, AE est la capacité d'un atome à accepter un électron excédentaire (en plus). Autrement dit c'est l'énergie qui accompagne la réaction :

$$A \;+\; e^- \xrightarrow{A.E.} A^-$$

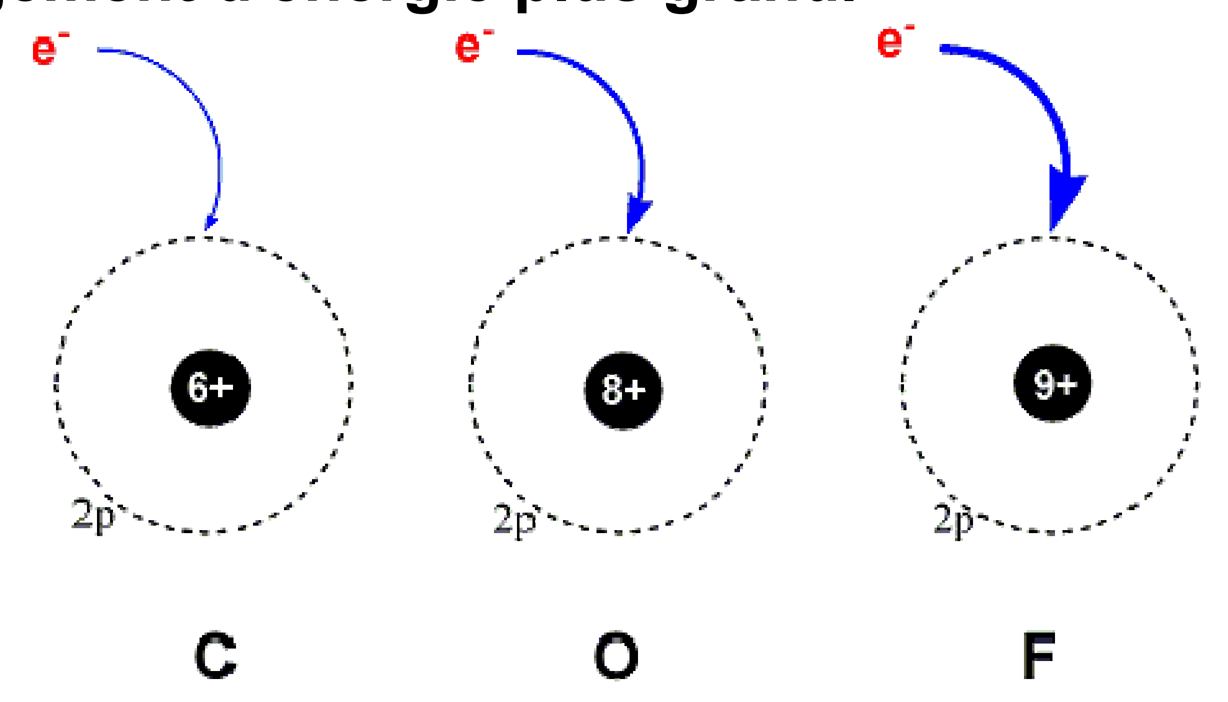
IA 1	IIA 2	IIA 13	IVA 14	VA 15	VIA 16	VIIA 17	VIIIA 18
H 0.75							He 0,0
Li 0,62	Be 0,0	B 0,28	C 1,26	N 0,0	O 1,46	F 3,4	Ne 0,0
Na 0,55							
K 0,5							
Rb 0,49							

L'Affinité Electronique a tendance à croître de gauche à droite avec Z dans une période et décroît du haut en bas dans une colonne

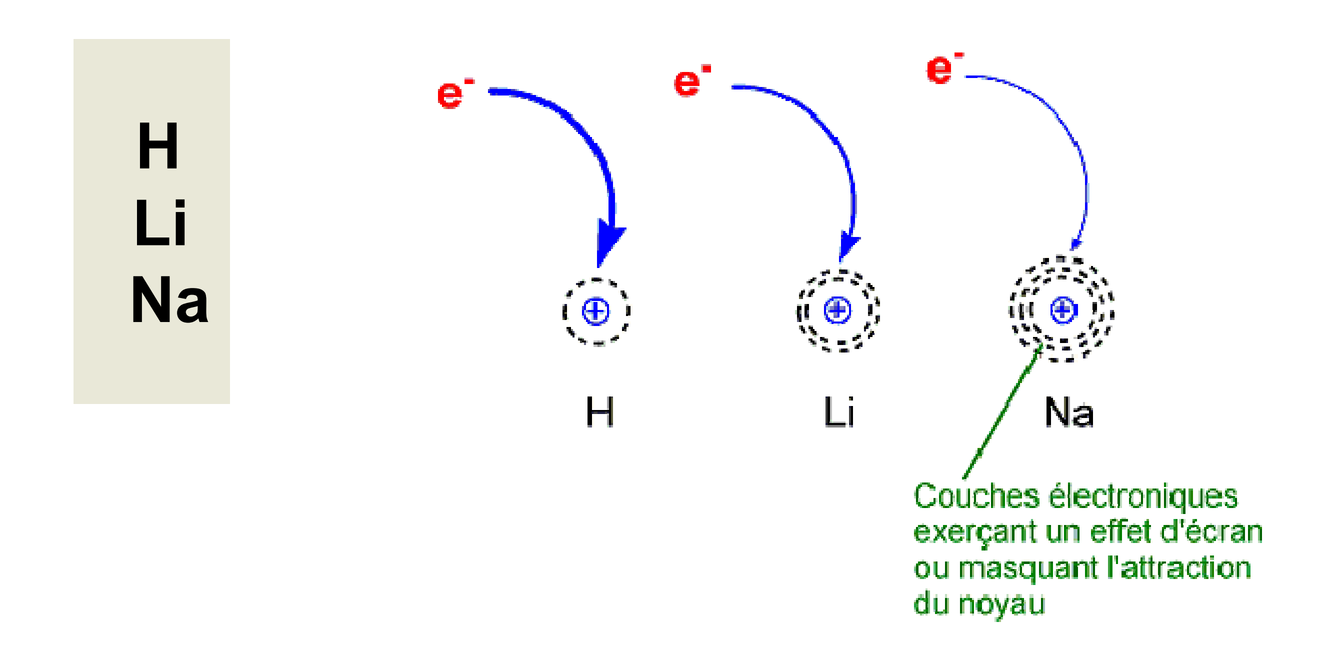
Affinité électronique (eV)

Quel élément parmi les suivants se caractérise par la plus grande affinité électronique.

l'électron ira se loger dans une orbitale *2p*.
Puisque la charge du noyau du fluor est la plus grande, l'attraction exercée sur l'électron sera plus forte et le dégagement d'énergie plus grand.



Pour une même famille, des niveaux supplémentaires signifient un éloignement du noyau et une charge nucléaire effective diminuée par l'effet d'écran.
Il en résulte que l'affinité électronique diminue lorsque *Z* augmente dans une même famille chimique.



L'affinité électronique augmente dans une période et diminue dans une famille (à l'exception des alcalino-terreux et des gaz rares)

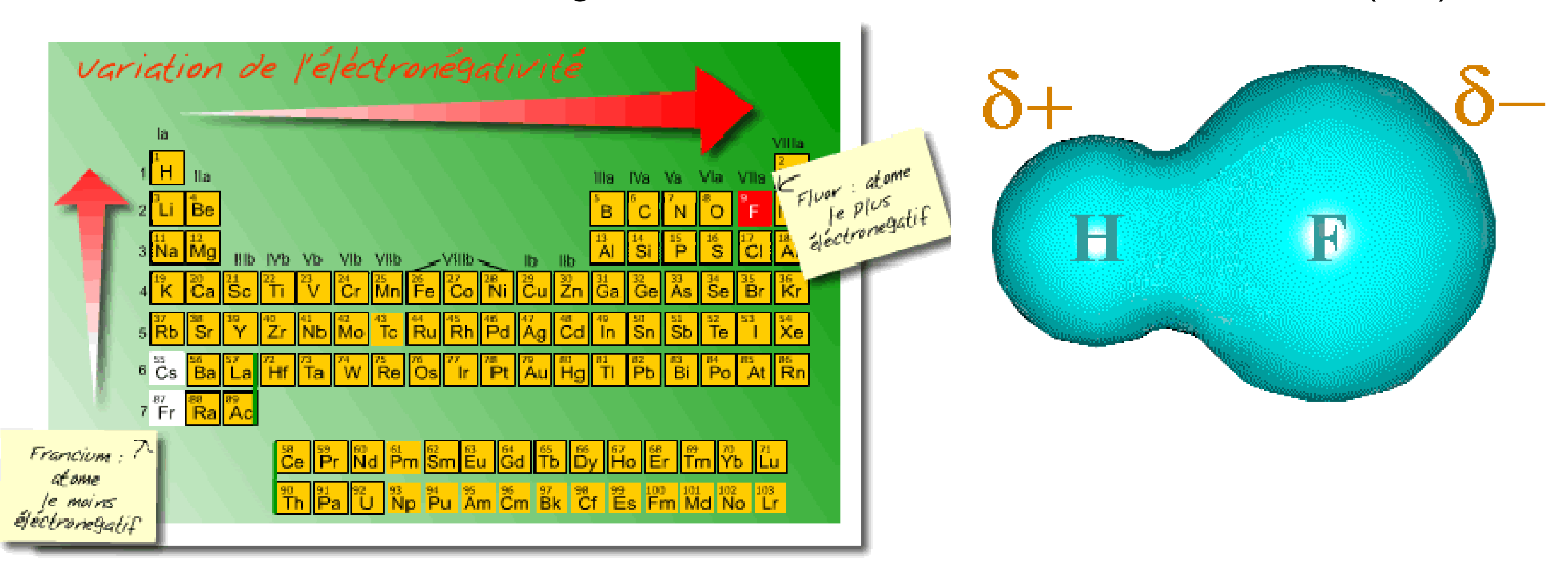
1) Définition :

L'électronégativité (symbole χ) d'un atome est le pouvoir ou l'aptitude de cet atome à attirer les électrons de la liaison au sein d'une molécule.

Le chimiste américain **L. PAULING** a calculé l'électronégativité des différents atomes.

Le tableau ci-contre montre la variation de l'électronégativité des atomes qui augmentent de gauche à droite dans les périodes et de bas en haut dans les familles.

L'atome le plus électronégatif est donc l'atome de F (4.0) et les atomes les moins électronégatifs sont les atomes césium et francium (0.7)



2) Echelles

L'électronégativité ne peut se mesure expérimentalement. Trois échelles sont connues pour évaluer l'électronégativité.

i)Echelle de Mulliken :

Selon Mulliken χ_M est proportionnelle à la somme de l'énergie d'ionisation EI et de l'affinité électronique AE de cet atome.

$$\chi_M(A)=k_M\left[EI(A)+AE(A)+Cte\right]$$

Parfois on trouve : $$\chi_M(A)=\frac{1}{2}\left[EI(A)+AE(A)\right]$$

ii)Echelle d'Allred-Rochow

Dans cette échelle, l'électronégativité est proportionnelle à la force d'attraction exercée par le noyau sur l'électron le plus externe.

$$\chi_{AR}(A) = k_{AR}\frac{Z^*}{\rho^2} + Cte$$

ρ est le rayon covalent de l'atome A.

iii) Echelle d'Allred-Rochow

Cette échelle, la plus couramment utilisée, est définie à partir des propriétés moléculaires.

$$\left[\chi_P(A) - \chi_A(B)\right]^2 = k_P\left(D_{AB} - \sqrt{D_{AA}D_{BB}}\right)$$

$D_{A\text{-}A}$, $D_{B\text{-}B}$ et $D_{A\text{-}B}$ sont respectivement les énergies des liaisons A-A, B-B et A-B

2) Variation à travers le T.P.

Légende (de haut en bas dans chaque case) : **Mulliken** / *Allred-Rochow* / Pauling

IA 1	IIA 2	IIA 13	IVA 14	VA 15	VIA 16	VIIA 17
H **3.1** *2.2* 2.2						
Li **1.3** *1* 1	Be **2** *1.5* 1.6	B **1.8** *2* 2	C **2.7** *2.5* 2.6	N **3.1** *3.1* 3	O **3.2** *3.5* 3.4	F **3.5** *4.1* 4
Na **1.2** *1* 1						

L'électronégativité croît lorsque l'on se déplace de la gauche vers la droite et du bas vers le haut du tableau périodique.